

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-104262

(43)公開日 平成7年(1995)4月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
G 0 2 F 1/1333  
C 0 8 L 101/00 L T B  
G 0 2 F 1/13 5 0 0  
1/1337  
1/137 5 0 0 9315-2K

審査請求 有 発明の数2 FD (全31頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-69011  
(62)分割の表示 特願昭61-505327の分割  
(22)出願日 昭和61年(1986)9月16日  
  
(31)優先権主張番号 7 7 6 8 3 1  
(32)優先日 1985年9月17日  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 8 6 6 2 1 6  
(32)優先日 1986年5月22日  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 8 7 9 2 6 9  
(32)優先日 1986年6月27日  
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 594066109  
ケント ステート ユニバーシティ  
アメリカ合衆国, オハイオ州 44242, ケ  
ント, イースト メイン アンド リンカ  
ーン ストリート(番地なし)  
(72)発明者 ドアン ジェイ ウィリアム  
アメリカ合衆国, オハイオ州 44240, ケ  
ント, サウス リンカーン ストリート  
1618  
(74)代理人 弁理士 石田 敬(外2名)

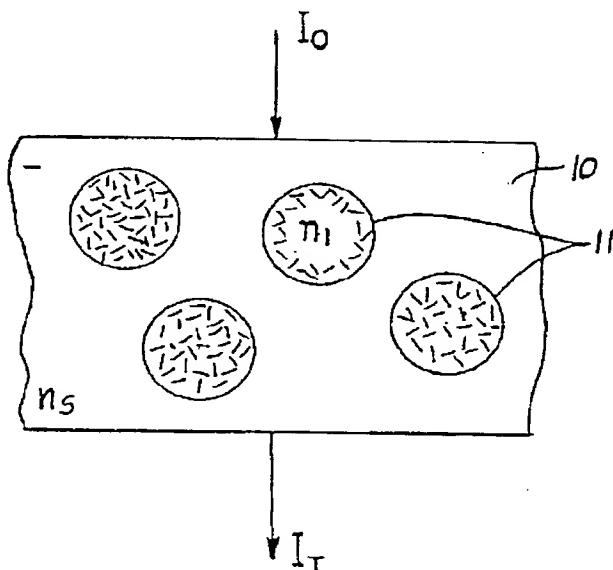
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶光変調材料及び装置

(57)【要約】

【目的】 製造が単純で、液晶領域の寸法及び不連続性に対する制御が容易で、理論的には無制限のディスプレー寸法をとることができる光変調材料及び光変調装置を提供する。

【構成】 固体状の光透過性樹脂相(但し、エポキシ樹脂は除く)で分散させた液晶相から成る光変調材料であって、液晶相がネマチック相又はスマクチック相であり、かつ液晶相が、液晶ディレクタの配向を変えることによって入射光が変調材料を透過するか又は散乱するよう、樹脂相の屈折率と液晶相の常光屈折率を一致させた光変調材料において、液晶相が樹脂生成性組成物中に可溶性であり、かつ液晶相が樹脂生成性組成物の固化中に溶液からの相分離によって自発的に形成された光変調材料並びにかかる光変調材料を組み入れた光変調装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体状の光透過性樹脂相（但し、エポキシ樹脂は除く）で分散させた液晶相から成る光変調材料であって、液晶相がネマチック相又はスマクチック相であり、かつ液晶相が、液晶ディレクタの配向を変えることによって入射光が変調材料を透過するか又は散乱するように、樹脂相の屈折率と液晶相の常光屈折率を一致させた光変調材料において、液晶相が樹脂生成性組成物中に可溶性であり、かつ液晶相が樹脂生成性組成物の固化中に溶液からの相分離によって自発的に形成されたものである光変調材料。

【請求項2】 樹脂相が樹脂マトリックスとして存在し、そして液晶相が該マトリックス中に分散した微小滴の形で存在する請求項1に記載の材料。

【請求項3】 液晶ディレクタが通常は、入射光が散乱するように、ランダムに配向し、そして電磁場の存在下において、入射光の少なくとも一成分が光変調材料を透過するように、配向可能である請求項1又は2に記載の材料。

【請求項4】 液晶ディレクタが通常は光変調材料の表面に平行であり、かつ電磁場の存在下に光変調材料の表面に垂直に配向可能である請求項1又は2に記載の材料。

【請求項5】 液晶相が正の誘電率異方性を示す請求項1～4のいずれか1項に記載の材料。

【請求項6】 液晶相がシアノビフェニルを含む液晶から成る請求項1～5のいずれか1項に記載の材料。

【請求項7】 樹脂相が熱硬化性樹脂である請求項1～6のいずれか1項に記載の材料。

【請求項8】 樹脂相が熱可塑性樹脂である請求項1～6のいずれか1項に記載の材料。

【請求項9】 樹脂相がポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルメチルケトン樹脂、ポリビニルホルマール樹脂又は低（C<sub>1-8</sub>）アルカノールの低（C<sub>1-8</sub>）アルキル置換アクリル酸エステル、アルカノール、スチレン、置換スチレン、イソブレン、メチルブテン、ブタジエン、イソブチレンもしくは低（C<sub>1-4</sub>）アノカノイック酸のビニルエステルのユニットの少なくとも一種を含むポリマーから成る請求項1～6のいずれか1項に記載の材料。

【請求項10】 液晶相が樹脂相の軟化温度より高い等方相への転移温度を有する請求項1～6のいずれか1項に記載の材料。

【請求項11】 樹脂相が、光変調材料にスイッチ電圧を印加した場合に、垂直入射光の少なくとも約90%を透過するように液晶相の常光屈折率に十分に近い屈折率を有する請求項1～10のいずれか1項に記載の材料。

【請求項12】 樹脂相が、光変調材料にスイッチ電圧を印加した場合に、材料表面90°より小さい角度で入射した光に対する最大透過度を示すように液晶相の常光

屈折率から十分異なった屈折率を有する請求項1～10のいずれか1項に記載の材料。

【請求項13】 樹脂相が熱可塑性樹脂で、液晶相が光変調材料の少なくとも約50重量%の量で存在する請求項1～6のいずれか1項に記載の材料。

【請求項14】 樹脂相が熱可塑性樹脂で液晶相が光変調材料の少なくとも約50重量%の量で存在し、そして材料を二つの電極間に置いた場合、該材料に関して抵抗率と誘電率との積が少なくとも数秒であり、荷電を数秒間維持することによって特徴づけられる請求項1～6のいずれか1項に記載の材料。

【請求項15】 配向を引き起すのに十分な電場又は磁場の存在下にマトリックスを固化させることによって液晶ディレクタを一方向に配向させ、そして光変調材料が液晶ディレクタの配向を変えるのに十分な電磁場に応答する請求項1又は2に記載の材料。

【請求項16】 固体状の光透過性樹脂相（但しエポキシ樹脂は除く）で分散させた液晶相を有する材料であって、液晶相がネマチック相又はスマクチック相であり、かつ液晶相が、液晶ディレクタの配向を変えることによって入射光が変調材料を透過するか又は散乱するよう、樹脂相の屈折率に一致した常光屈折率を有する材料、

該材料の表面に隣接した、電場形成用電極部、液晶ディレクタの配向を電場の印加及び除去によって変えることができるよう該電極部に接続された電源から成る光変調装置において、液晶相が樹脂生成性組成物中に可溶性であり、かつ液晶相が樹脂生成性組成物の固化中に溶液からの相分離によって自発的に形成されたものである光変調装置。

【請求項17】 樹脂相が樹脂マトリックスとして存在し、そして液晶相が該マトリックス中に分散した微小滴の形で存在する請求項16に記載の装置。

【請求項18】 液晶相が正の誘電率異方性を示す請求項16又は17に記載の装置。

【請求項19】 液晶相がシアノビフェニルを含む液晶から成る請求項16～18のいずれか1項に記載の装置。

【請求項20】 液晶ディレクタが通常は、入射光が散乱するように、ランダムに配向し、そして電磁場の存在下において、入射光の少なくとも一成分が光変調材料を透過するように、配向可能である請求項16～19のいずれか1項に記載の装置。

【請求項21】 光変調材料がシート又はフィルム状に形成したものにおいて、液晶ディレクタが面内に配向しているため、電場がオフのときに入射光が、前記装置を透過し、かつ偏光され、また前記液晶が電場がオンのときに偏光されない光が前記装置を透過するようにした請求項16～19のいずれか1項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は一般的に液晶光変調材料及び装置に関し、更に詳しくは自然発生的に形成され、合成重合体マトリックスの中に保有されている液晶微小滴の光変調分散体から成る、例えばディスプレーに使用するための、新しい液晶材料及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレー装置の商業的製造における最近の発展は、在来のセル・タイプのディスプレーで遭遇するシールの問題を回避するため、プラスチックシート等の中または上に種々に合体された液晶の光散乱特性を利用することにより映像を表示する材料の方向へ向けられている。これらの材料の表示特性は、捕捉された液晶の寸法と形態とに依存している。散乱効率やオンおよびオフ状態間のスイッチ時間などの特性は、液晶の個々の量の径および密度により影響される。

【0003】提案された種々のタイプの材料には、カプセル封じられた液晶を含有する材料、および液晶が入り込む微小孔をもった材料がある。液晶をカプセル封じするための従来の1つの提案はフランス特許第2, 13 9, 537号に開示されていて、これはネマチック状態またはコレステリック状態の液晶材料と、ポリビニルアルコールのような不混和性バインダーとの水性エマルジョンを形成することを含んでいる。この混合物は高速ブレンダーなどで乳化されて、バインダーによりカプセル封じられた液晶の小滴を形成する。カプセル封じられた小滴は、ついで通常の導電性電極をもつて透明なプラスチック基質の上にコーティングされる。同様な技術が米国特許第4, 435, 047号に記載されている。

【0004】プラスチックシートの開放または連通した微小孔をネマチック状態の、または他のタイプの液晶で満たす、他の従来の提案は米国特許第4, 048, 358号に開示されている。液晶を機械的に閉じ込めるこれら従来の技術は或る欠点をもつていて、乳化によるカプセル封じは、比較的広い範囲にわたるカプセル径を生じやすく、これは寸法分級を必然的ならしめる。微小孔のあるプラスチック中への吸収による捕捉は、液晶の漏出を防止するため微小孔のシールの問題を生じる。

【0005】これらの光散乱装置を光散乱モードと光透過モードの間で電気的操作することは、該装置またはその映像形成セグメントを1つの状態では不透明に、他の状態では透明にさせることになる。かような装置を、十分な熱の適用により熱的操作して、液状で結晶性の、光散乱状態から、等方性で光透過性状態への転移を起こさせることは、材料を不透明から透き通った状態へスイッチさせることになる。

【0006】これらタイプの液晶ディスプレーの大多数の動作は、映像を維持するために電気または熱のいづれかの外的な場(field)を一定にして適用することに依存している。この動作モードは、例えば種々の英数字が創

出され、統いて種々の画素の一定した付勢と消勢により消去されるような時間-温度ディスプレー用には望ましいが、製造がより容易であることだけによって特徴づけられるのではなく、適用した場の一定した存在に依存することのない映像表示によっても特徴づけられるディスプレー技術をもつことが多くの場合に有益であろう。また、スイッチ時間がより速く、透明度が従来実現可能であったものより一層大きいことにより液晶ディスプレーを特徴づけることも同じく有益であろう。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記したように、従来の、液晶の塊体を、(a)重合体の鞘の中に個々に入れ込みまたはカプセル封じるか(そして統いて密着した、しばしば支持層を有するシートまたはその類似物を形成するに凝集され得る)、または(b)マトリックス形成材料の中にバッチとして埋め込む(これは、ついで重合体シートまたはその類似物に変換され得る)かのいずれかである無数の粒子に機械的に小分割する技術は、本発明とは区別されるべきものである。このような技術に対する本発明の利点には、製造の単純さ、液晶領域の寸法およびその不連続性に対する制御の容易さ、ならびに理論的に無制限のディスプレー寸法がある。その他の利点は後述から明らかになるであろう。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、固体状の光透過性樹脂相(但し、エポキシ樹脂は除く)で分散させた液晶相から成る光変調材料であって、液晶相がネマチック相又はスマートチック相であり、かつ液晶相が、液晶ディレクタの配向を変えることによって入射光が変調材料を透過するか又は散乱するように、樹脂相の屈折率と液晶相の常光屈折率を一致させた光変調材料において、液晶相が樹脂生成性組成物中に可溶性であり、かつ液晶相が樹脂生成性組成物の固化中に溶液からの相分離によって自発的に形成された光変調材料が提供される。

【0009】本発明に従えば、また、固体状の光透過性樹脂相(但しエポキシ樹脂は除く)で分散させた液晶相を有する材料であって、液晶相がネマチック相又はスマートチック相であり、かつ液晶相が、液晶ディレクタの配向を変えることによって入射光が変調材料を透過するか又は散乱するように、樹脂相の屈折率に一致した常光屈折率を有する材料、該材料の表面に隣接した、電場形成用電極部、液晶ディレクタの配向を電場の印加及び除去によって変えることができるよう該電極部に接続された電源から成る光変調装置において、液晶相が樹脂生成性組成物中に可溶性であり、かつ液晶相が樹脂生成性組成物の固化中に溶液からの相分離によって自発的に形成されたものである光変調装置が提供される。

【0010】以下の本発明のすべての特色には、光透過性であるべき、合成樹脂マトリックス生成組成物に液晶を入れた溶液からマトリックスの凝固中に液晶微小滴を

自然発生的に形成することを含む。かのような形成は、実質的に均一間隔で、実質的に均一寸法である微小滴を生じやすい。簡単のため、かのような形成を“相分離”的一つと我々は云う。マトリックスは熱硬化性または熱可塑性樹脂（重合体）（但し、エポキシ樹脂は除く）であり得る。

【0011】ここで1つの特色は、光散乱性の液晶微小滴を含有する材料である。これは熱的、電気的、機械的および電磁気的に処理して、この材料を可逆的に光散乱モードと光透過モードの間で切り替えられるようにすることが可能である。さらに、この材料はひずみに対し光学的に応答性があり、そのため張力下では平面偏光の1成分を透過させ、他の成分を散乱させる偏光子として働く。その上、電場または磁場の存在下でのその相分離は、この材料に電気的に処理し得る偏光子として機能させることができる。

【0012】本発明の光散乱性材料は、熱可塑性であるなら、製造の容易さと単なる加熱および冷却により再加工される能力により特徴づけられる。本発明の他の特色は、液状の結晶性の相から等方性の相への転移温度がマトリックスの軟化温度より高い液晶と熱可塑性樹脂とから製造される材料にある。これは可逆的な、場と独立の（field-independent）メモリ（熱可塑性映像メモリ）を発揮する。

【0013】本発明のさらに他の特色は、液晶の正常屈折率と、融け込んだ液晶をいくらか含有しているマトリックスとがきわめて密接に一致している熱可塑性ディスプレー材料であり、かのような材料はミリセカンド以下のスイッチ時間、90%のオーダーの透明度、および電気光学メモリを有するように作ることができる。かのような材料は高い電気抵抗度と誘電率をもつように製造することができるので2つの電極間で荷電された時電荷を保持するコンデンサとして働き、それにより液晶の微小滴の光軸は整合したままであり、映像は電圧が切られてしまった後も保持される（静電映像メモリ）。

【0014】本発明のさらに他の特色は、微小滴の寸法が相分離中に液晶微小滴の成長速度を調節することにより規制され、かつ微小滴の成長が選定された平均径に達した時点でマトリックスの凝固により停止されるような光変調材料にある。上述の方法で調製された時、液晶微小滴は均一寸法と間隔であり、かつ約0.2ミクロンから上の範囲の径であることが観察されている。温度、相対濃度および材料選択が成長速度とその結果の微小滴寸法、および密度を決定する。成長速度の制御は、コントラストおよび応答時間などの表示特性が最適化された液晶表示装置の製造を可能にする。

【0015】上述の光変調材料に加えて、この発明のさらに別の特色は、光の切り替え（light switching）および偏光のための電気的応答性がある電気的に処理可能な装置であって、その構造中に光変調材料、例えば本発明

のシートまたはフィルムをもっている装置にある。さらに別の特色は広く、意図した（intentive）光変調材料を作るための相分離方法、具体的な相分離技術、ならびに微小滴寸法の制御、成分の選択、材料の再加工、偏光性にしたまたは種々な方向からの光に対し特に透明にすること、および上述した、且つ光変調材料そのものについて以下に述べるような、整合した電場または磁場中のマトリックスの凝固のための改良にある。

【0016】さらに他の特徴および長所は、本発明の最も良の態様についての以下の記述と添付図面とから当業者には明白となるであろう。図1, 2, 4, 5 (a), 6 (a), 6 (b), 9, 10, 11, 13Aおよび13Bは本発明の三次元シート材料の切片を略示的に示す断面立面図で、本発明の連続シートを構成する樹脂（重合体）マトリックスに含まれる液晶のいくつかの微小滴を表わしている。

【0017】図3, 5 (b), 7 (a), 7 (b) および8はかのようなシートが装置の一要素を形成している状態の略示図である。明細書および請求の範囲で使用するものとして“合成樹脂マトリックス生成組成物”または“マトリックス生成組成物”という語は、生成物の凝固した樹脂（重合体）を供給する材料を定義する意味である。好適な、溶解した液晶を伴う、または伴わないマトリックス生成組成物およびその結果生じる固体状光変調材料はすべてかなり疎水性であると認められる。

【0018】かのような固体樹脂は、本発明の目的上、以下のようなマトリックス生成組成物により供給され得る。

i) 樹脂と、それと共に例えば付加重合または縮重合によって有用な固体（固化した）状態に重合し得る（すなわち、それによって微小滴の寸法と位置が、さらに付課された応力なくして、光学装置内で固定される）物質との混合物、典型的にポリウレタン樹脂とその硬化剤との流動状混合物。好適なポリウレタン樹脂は高い引張り強さおよび引裂き強さをもっている。適当なポリウレタン生成混合物は、トルエンジイソシアネート、ポリエーテルグリコール、メチレンビスイソオルトクロロアニリジン、および種々のポリオールに基づく混合物である。不飽和ポリエスチル樹脂を重合性モノマー例えばスチレンを入れた溶液も熱硬化性マトリックスを生成し得る。

【0019】ii) 加温すると液晶を劣化させることなく溶解することができ、ついで冷却すると有用な固体状態に液晶を微小滴として晶出させることのできる熱可塑性樹脂（重合体）。これには典型的に、或る種の熱可塑性ビニルブチラール、アルキルアクリレート、スチレンおよびアルキル置換スチレン、イソブチレン、ビニルクロライド、ブタジエン、メチルブテンおよびビニルアセテートを含む種々のポリマーまたはコポリマーがある。

【0020】iii) 液晶および揮発性の溶剤と液晶を劣化させることのない温度で均質な溶液を作ることがで

き、ついで、例えば必要または望ましければ加温と場合により冷却を使って蒸発などにより溶剤を追い出す（やはり劣化なしに）ことにより凝固させて微小滴に晶出させることができる熱可塑性樹脂（重合体）。ならびに、iv) 液状で液晶を溶解し、ついで液晶の劣化を排除する条件下で有用な固体を形成するよう重合させた時液晶を微小滴として晶出させる重合性のモノマー、ダイマー、オリゴマーおよびプレポリマーならびにそれらの混合物。かのような重合性マトリックス生成組成物にはステレン、アルキルアクリレート、ブタジエン、ならびにこれらモノマーの1種またはそれ以上のモノマー単位を含む種々のダイマー、オリゴマーおよびプレポリマーがある。

【0021】ここで揮発性溶剤は、実際問題として、大気圧で、好ましくは約100℃より高くなない通常の沸点を有するものであるべきであるが、場合により高い、例えば150℃の沸点も許容され得る。かのような揮発性溶剤はまた、本発明の目的では重合、特に熱可塑性マトリックスを作る重合を含めた操作において液晶の温度を制御し、かつその溶解を助けるのにも有用であり得る。

【0022】“相分離”は上に定義した。合成樹脂マトリックス生成組成物中に、マトリックスの凝固の時に等方性の相として存在する均質溶解物からの異方性液晶微小滴の自然発生的な出現について簡単に触れておくのは都合よいことである。規制された相分離は、下記の方法の1つまたはそれ以上を使って、かのような溶液からかような凝固した重合体マトリックスが如何に生成され得るかに依存して種々の方法で実行され得る。

【0023】i) 典型的に熱、触媒（紫外線を含むが、それに限定されない）、電子ビームまたはフリーラジカル触媒もしくはその他の有効触媒物質の導入を使用して、マトリックス生成組成物の諸成分の1つまたは混合物を重合させることによる。

ii) 热可塑性マトリックス生成組成物を冷却すること（熱ゲル化）による。

iii) 通常固体の熱可塑性合成樹脂の揮発性溶剤溶液（この溶液は液晶を溶解する）のマトリックス生成組成物から揮発性溶剤を気化させることによる。この気化は、加温および／または冷却により任意助成または制御される。かのような樹脂は予備形成した状態で入手するか、または目的に合わせて重合により作ってもよい。

【0024】相分離の前に、溶解した液晶は入射光を散乱させると見えず、溶液は清澄に見える。“凝固した合成樹脂（重合体）マトリックス”とは、引き続いてマトリックスに機械的または電気的な応力を加えなくとも、光変調装置の或る実際的な用途において液晶微小滴の寸法と形を固定するものをいう。かような凝固の後、特別な機械的または電気的応力をマトリックスに適用することを特定の操作特性をもたらすために使用することができる。明らかに、用途が高温である時は低温軟化性

の熱可塑性マトリックスの採用を排除するであろうから、別のタイプ例えば熱硬化性を必要とするであろう。ここで合成樹脂（重合体）マトリックスの凝固とは、“硬化（キュアリング）”、“固化”、または“硬質化（ハードニング）”といふこともできる。その結果の固体マトリックスは、可撓性または柔軟性または硬質であり得、換言すれば用途に対し微小滴の寸法と形をかようなマトリックス中に固定するのに十分な固体状であり得る。

10 10 【0025】明細書および請求の範囲で使用するものとして、“熱可塑性樹脂”という語はその通常の意味で使用されており、これには熱軟化し、ついで冷却で再凝固され得る合成樹脂または重合体が含まれる。熱を適用した時の熱可塑性樹脂の“熱軟化”は転移温度範囲にわたって起こり得るもので、必ずしも明確な境界づけにより特徴づけられない。

【0026】“均質溶液”または“单一相”溶液という語は、巨視的に清澄で均質に見える液晶とマトリックス生成組成物との混和性混合物をいう。この溶液は液体溶液または固溶液またはその中間であり得る。相分離の間、均質溶液は、少なくともいくらかの液晶が微小滴として現われる時、相分離する。相分離が進むと、マトリックスは固くなる。これは相分離工程を停止させ、その結果微小滴の形の安定な液晶リッチ相と、微小滴が埋め込まれているマトリックスの形のポリマーリッチ相とを生じる。“可塑性化効果”とは、液晶の一部が微小滴として相分離した後、熱可塑性樹脂中に溶液で残っている液晶が原因でかような樹脂の転移温度または軟化温度が低下することをいう。“可塑化された”樹脂は、屈折率n<sub>d</sub>および軟化温度などの物理的性質と、抵抗および誘電率などの電気的性質を呈し得るが、これらは相当する重合体だけの性質から溶解している液晶の存在により変更され得る。

20 20 【0027】“抵抗”および“誘電率”は本発明の液状結晶性プラスチック材料の電気的性質をいうもので、測定システムに関係なく一般に理解されている意味で使用されている。本発明の材料の抵抗と誘電率との積の値は時間の単位で表わされ、その材料のメモリ時間を表わす。“静電映像メモリ材料”とは、大体1秒またはそれ以上のメモリ時間をもち、従って導電性電極により荷電された時、材料が電圧を除いても電荷を保持するコンデンサとして働く本発明の材料をいう。“静電映像メモリ”とは、材料またはその選ばれた領域がその材料に受けた透明な導電性電極に電圧を印加することにより清澄で透明な状態に起動され、かつ、短絡によって不透明で不透過性状態に切り替えられない限り（切り替えられると清澄に起動されるまで材料は不透明のままである）、電圧を除いてもその材料のメモリ時間のあいだ材料またはその選ばれた領域が清澄透明のままであるよう

40 40 50 50 な本発明の材料の映像記憶力をいう。

【0028】“スイッチ時間”とは、本発明の材料が加えられた電圧パルスに対し清澄化することによって応答する時間、および本発明の材料が短絡させることにより不透明に転じる時間をいう。オン(清澄)状態へのスイッチ時間は、短絡によるオフ(不透明)状態へのスイッチ時間より一般的に短い。本発明の静電映像メモリ材料において、スイッチ時間はメモリ時間に比べて非常に短い。

【0029】“透明度”または“透明係数”とは、清澄状態に切替えられた材料を通る光と、材料の不在下で電極間を通る光との比率をいう。本発明の動作の物理的原理は、液晶とマトリックスとの光の屈折率の関係に依存して、複屈折性液晶微小滴が光を散乱させ、または透過させる能力に基づいている。光散乱性液晶は、その長軸に沿って測定した異常屈折率 $n_a$ を有し、これは長軸に垂直な面内で測定した異常屈折率 $n_s$ より大である。長軸は液晶の光軸を規定する。正の誘電性異方性をもつ光散乱性液晶は、それらの光軸を電場の方向に平行に整列させることにより、適用された電場に応答する。負の誘電性異方性をもつものは、それらの光軸を電場の方向に垂直に揃えることにより応答する。

【0030】液晶の個々の領域を含んでいる材料に入射した光は、屈折率間の関係に応じて或いは散乱され、或いは透過される。例えば、正の誘電性異方性をもつネマチック液晶を使用する装置において、マトリックスは液晶の正常屈折率 $n_0$ に等しい屈折率 $n_s$ をもつ樹脂から形成される。印加された場の不在下で、ほぼ球形の微小滴内に捕捉されている液晶は、整合すべき好ましい方向をもたないから、入射光は樹脂の屈折率 $n_0$ と液晶の異常屈折率 $n_a$ との不一致に会って、散乱される。場を印加すると分子の整合を起こし、その結果各個々の量の液晶について異常屈折率(光)軸の整合が起こる。光が入射する表面に直角な光軸の整合は、微小滴が屈折率 $n_a$ を光に対し現わるようにさせる。 $n_a$ は本質的に $n_s$ に等しいから、入射光は屈折率間の不一致を検出せずに透過されるので、材料は清澄に見える。液晶の光軸が例えば材料を引き伸ばすことにより整合される時、ひずみの方向に垂直な平面偏光入射光の成分は透過され、他方、他の成分は異常屈折率によって散乱されて偏光効果を実現する。

【0031】液晶は、入射光が $n_s$ と $n_0$ との間に有効な差を見出さず、可視的には散乱されないという意味で、マトリックスの屈折率 $n_s$ と一致する正常屈折率 $n_0$ をもってもよい。光透過状態と光散乱状態とのコントラストを改善するため、 $n_0$ と $n_s$ の間のわずかな差が望ましいであろう。光散乱ディスプレーに有用な有効散乱は、液晶小滴の寸法が入射光の波長のオーダー、例えば約0.2~1.0ミクロンまたはそれ以上である限り、かつ $n_a$ と $n_s$ または $n_0$ との差が光学的不均質性を起こして可視的に散乱を認めさせる有効な差であるのに十

分大きいものである限り、起こる。

【0032】温度応答性ディスプレーにおいて、液晶の等方性相における屈折率はマトリックスのそれと一致または類似とされるから、本材料は入射光を透過させ、他方液状結晶性相における屈折率(通常、異常屈折率)はマトリックスの屈折率に対し不一致であるから、入射光は散乱され、本材料は不透明である。温度応答性材料は、ネマチック、コレステリック状態の液晶またはスマートチック状態の液晶の多くの種類、ならびにそれらの混合物を使って本発明に従い製造され得る。特定温度における熱-光学的応答は、その温度で液状結晶性相から等方性相に変移する液晶の使用により得ることができる。このプロセスは可逆的であるから、材料の温度が等方性から液状結晶性相転移に低下すると、材料は清澄から透明状態に切り替わる。種々の温度に応答する熱-光学装置は、種々の等方性-液状結晶性相転移温度をもつ液晶を使って作ることができる。

【0033】温度応答性材料としては、従来技術の材料および装置と著しく相違し、重要な利点をもたらす本発明の種々の特長がある。従来技術のコレステリック状態の液晶装置、例えば米国特許第3,872,050号に開示されたものの動作は、コレステリックらせんの温度依存ピッチ長が入射光の波長に匹敵するものになる時の光のブレーグ(Bragg)散乱に基づいている。例えば米国特許第4,279,152号に開示されているような液晶材料の相変化に依存する従来技術の装置の動作は、光吸収特性を変化させるために染料分子の順序の変更を必要とする。本発明の材料においては、白色不透明状態と清澄状態の間の温度分解は、等方性-液状結晶性相転移の幅により支配され、そうであるから、可視スペクトルの幅とコレステリックらせんのピッチ長の温度依存性に依存する在来のコレステリック装置の温度分解にまさる改良なのである。本発明の他の利点は、オンとオフ状態間の可視的コントラストが、液状結晶性相にあるものに対し等方性相にある分散した液晶の対照的な光散乱特性により制御されるということで、これに対し従来技術のコレステリック液晶温度指示器における可視的コントラストは背景基質に対する捺れたコレステリック材料のブレーグ散乱特性により支配されるのである。

【0034】本発明はまた、高い熱安定性と寿命をもつものを含め広範囲の液晶および相の使用を可能にするものである。従来技術のコレステリック液晶指示器はピッチ長の適当な温度依存性をもつコレステリックまたはキラル材料に限られていた。かような液晶は安定性が乏しいので、これで作ったディスプレーは限られた寿命しかない。

【0035】電気的または磁気的応答性材料は、ネマチック液晶か、ネマチックとして挙動する混合物、および強誘電性液晶を使って調製される。最も好適に液晶はシアンオビフェニルから成り、またシアンオビフェニルおよび

エステル類と混合してもよい。ここで使用する“ネマチック”の語は、ネマチック液晶、およびネマチック液晶の性質をもつ液晶混合物を意味する。樹脂マトリックス中に分散した液晶は2つの導電性表面（その一方または双方が透明である）間に置かれる。適当な大きさの電圧を導電性表面に加えると、材料は白色不透明状態から澄んだ（透明な）状態に切り替わる。このプロセスは電圧を除くと可逆的である。所望により、多色性染料を液晶に混入して、電気的応答性材料の透明と不透明間の可視的コントラストを強めてもよい。例えば黒色染料を使うと、材料は不透明状態が黒く見える。

【0036】電気的応答性材料として、本発明は液晶を含む他の公知の電圧または電流応答性材料と相違した特長および利点を有している。本発明の材料では、材料の表面上の導体に印加したACまたはDC電源からの電界は、正の誘電性異方性と液晶の異常屈折率を呈するネマチック液晶微小滴の光軸を電界に平行に整列させるので、光は透過される。印加した電界を除くと、樹脂マトリックスと分散したランダム整列を電界適用前に存在した条件に急速に復元せざる所以、異常屈折率による光散乱が起こる。切り替え効果をもたらすマトリックスと液晶との間の表面積対体積比を大きなものとする。本発明の重要な特徴は、速いスイッチ時間を生じるように小滴を容易に形状づけることができる。本発明の材料を用いれば、清澄状態から不透明状態への応答時間は大体1~10ミリセカンドに達する。多色性染料を液晶に混入した時、動作原理は多色染料を含んでいた他のゲストホストディスプレーとは異なったものである。というのは、それはマトリックス-液晶表面相互作用であり、分散した液晶の表面積対体積比が大きく、これが適用された電場を除去した時ネマチック指向体を、従ってゲスト染料成分をそのランダム不透明状態の配向へ回復させるからである。これは、コレステリック成分を液晶に添加して不透明状態におけるランダムな整列を起こさせ、または誘導するようにした公知の“相変化”二色性ディスプレーセルとは対照的である。

【0037】電気的応答性ディスプレーセルの1つの具体的実施態様は張力をかけたシートまたはフィルムを包含する。異常屈折率をシートまたはフィルムの表面に直角に揃える電場の存在下で、偏光されていない入射光はセルを透過される。電場の存在下では、異常屈折率が張力の方向に平行であり、その結果平面偏光入射光の1成分は透過され、他の成分は散乱される。張力をかけた材料のスイッチ時間は、張力をかけない材料の10~100ミリセカンドに比べ約1ミリセカンドである。かようなセルは第2の偏光子と組合わされた時、光スイッチとして働く。

【0038】電気的応答性偏光材料の他の実施態様は、ガラススライドの間にサンドイッチした硬化した可撓性の熱硬化性ポリウレタンフィルム内の液晶微小滴によつ

て作られ得る。ガラススライドを互いに反対方向に平行に動かす（剪断）とフィルムは緊張される。緊張したフィルムは張力の軸線に沿って偏光された光を散乱させ、張力軸線に垂直に偏光された光には透明である。電場を適用するとフィルムは非偏光性透過状態に切り替えられる。張力をかけないフィルムは、電場の適用によって非偏光性散乱状態から非偏光性透過状態に切り替えられ得る。

【0039】本発明の重要な特徴は、溶解した液晶をもつマトリックス生成組成物を、微小滴の形の液晶を整列させる十分な強さの磁場または電場の適用下で、相分離させる新規な技術である。微小滴の中の液晶は相分離の間に整列される。このプロセスが完了すると、整列は永久的となり、適用された場を除去しても持続する。この場整列現象は、スイッチ可能な偏光子の製造を可能にする。適用される電圧の不在下で光を偏光させるスイッチ可能偏光子は、正の異方性をもつ液晶を誘電性ならびに反磁性受容性に選ぶことにより作られる。マトリックス生成組成物に溶解した液晶のフィルムは、フィルムの平面内に配向された磁場の存在下で相分離される。マトリックスが硬くなると、液晶微小滴の光軸はフィルム平面内に整列させられる。この材料、例えばフィルムは光を偏光させる。硬化したフィルムを透明な電極の間に置き、十分な強さの電圧をかけると、偏光効果は消去される。

【0040】電場の存在下で光を偏光させるスイッチ可能偏光子は、正の誘電性異方性をもつ液晶を選び、フィルム上の導電表面に電圧をかけて造られたAC電場内で相分離されることにより作られる。このフィルムが硬化すると、液晶滴の光軸はフィルム表面に直角方向に整列される。このフィルムは透明で非偏光性である。フィルム平面内で電場または磁場をかけると、フィルムを偏光状態にスイッチさせることになる。

【0041】光学的にスイッチ可能な偏光子は、溶解したネマチック液晶とマトリックス生成組成物のフィルムを、液晶微小滴の光軸をフィルム表面に直角に整列を起こさせることにより製造され得る。生成物フィルムは透明であり、非偏光性である。高強度電磁照射は小滴の光軸を再配向し得るから、フィルムは不透明になり、光散乱性になる。

【0042】改良された光散乱性をもつディスプレー材料は、正の誘電性異方性をもつ微小滴を含むフィルムで、フィルムに加えた圧縮ひずみにより変形させたフィルムにより製造され得る。この変形が液晶の異常屈折率をフィルム表面に平行に、しかしフィルム平面内ではランダムに整列させる。適用した場の不在下では、フィルムは光を散乱させ、不透明に見える。これに電圧、例えば液晶光軸を表面に直角方向に切り替えるに十分な強さのAC電圧をかけることにより透明状態にスイッチさせ

ることができる。この材料から形成されたディスプレーは、かのようなフィルム内で散乱状態での屈折率不一致は最大になっているという意味で、球形微小滴で作ったディスプレーに対し改良されたコントラストをもつと期待されよう。圧縮ひずみは、セルの中の固い電極間に熱硬化性溶液を入れ、セルの壁と相分離を行なう物質との間の対照的な熱膨張性が圧縮ひずみを誘起するように硬化温度を適当に調整することにより、便宜生成し得る。

【0043】電気的応答性の用途では、本材料のスイッチ時間は、微小滴の寸法と、 $n_s$  すなわち残留液晶が等方性相にまだ可溶性である樹脂マトリックスと、 $n_s$  すなわち液晶の正常屈折率との相対値とによって影響を受ける。例えば微小滴の寸法が大きく、 $n_s$  の値が $n$  より大きければ、一般に長いスイッチ時間を生む。通常、液晶の屈折率は、それらの他の性質を著しく変更し、ディスプレー目的には不向きとするのでなければ変更できない。本発明は、液晶が閉じ込められているマトリックスの屈折率の調整を可能ならしめるものである。屈折率 $n_s$  は、液晶の正常屈折率 $n$  と一致し、または特定された方法で不一致となるように調整することができる。この調整は、本材料を特定用途に最適化するように、材料の透明度およびスイッチ時間を規制するものである。

【0044】例として、ディスプレースクリーン上の像が人間の眼では検出できない速さで次々変えられるようなフラットパネル型ディスプレー、例えばテレビでは、大体 1 ミリセカンドのオーダーのスイッチ時間を要求される。かのようなディスプレーは、また、表示された像に高度の輝度またはコントラストを達成するために、オン（透明）状態で高い透明度を要求する。本発明の光散乱材料を利用するフラットパネル型ディスプレーは、マトリックスの屈折率の値を液晶の正常屈折率に対して調整可能であるから、これらの望ましい特長を現わすことができる。

【0045】その他の用途、例えば映像を速いスイッチ速度で変える必要のない、英数字式時間-温度ディスプレーでは、正面からというよりディスプレーの横から映像が読めるように広い視角を要求されることがある。広い視角は、マトリックスの屈折率の相対値を、整列した液晶微小滴により表わされる有効屈折率、すなわち正常屈折率と異常屈折率との間の屈折率と一致するように変更した本発明の光散乱性材料によって表わされる。

【0046】新規な液状結晶性熱可塑性材料が変更された電気的性質を發揮し得るとの知見は、速いスイッチ時間および高透明度を静電映像メモリに結合した液晶装置の製造を可能にする。かのような装置は、複雑でなく高価でない製造手続をもたらすことによりフラットパネル型ディスプレーの製造を単純化し、かつ映像を無限に維持するためにメモリを定期的に更新することのできる新しいタイプの光学プロセッサをもたらすものである。

【0047】好適なタイプの液晶は、電気または磁気エ

ネルギーの場を適用すると、その好適な方向に整列することになる。液晶微小滴の光軸の配向は、すべての微小滴の長軸がシートまたはフィルム内で同じ方向を指す時に実現される。これは、個々の液晶分子が大体において同じ方向を指す（方向づけオーダー）時に実現される。ネマチック型液晶の微小滴のシートまたはフィルムで配向されていない状態では、所与の微小滴内の個々の分子は大体同じ方向を指すが、指向する方向は小滴ごとに変っている。スマクチック型液晶滴の個々の分子は配向されていない状態で同じ方向を指示しないが、フォーカルコニック領域の中へ集められる。各微小滴は全体的フォーカルコニック構造を呈する。しかし、配向されたスマクチック相の液晶は、それらが大体同じ方向を指すだけでなく、層として位置づけられた配向をされるという意味で、配向オーダーに加えて部分的な位置オーダーをも有する。スマクチック A 相にある配向された液晶分子は、与えられた層の中で互いに大体平行であり、かつ層に対し垂直である。スマクチック C 相の液晶分子は層の厚さより長いから、分子は層に対する特徴的な角度で傾斜しているといつてもよいであろう。配向されたスマクチック C 型液晶は、層の中の分子が互いの関係で、かつ層から層へ大体同じ角度で傾いている。

【0048】正の誘電性異方性をもつネマチック液晶の微小滴に電場を適用すると、分子を場に平行に再配向させることになるが、位置オーダーには影響しない。場を除去すると、分子はもとのランダムな配向に戻る結果になる。配向されていない、またはフォーカルコニック状態にあるスマクチック A 液晶滴に電場を適用すると、液晶分子を場に平行に、そして層を場に垂直にする配向を起こさせる。この配向は場を除いても持続する。層をなしているスマクチック液晶は場の適用なしにメモリが可能であるから、フォーカルコニック配向への復帰は熱エネルギーの適用によって実現される。熱可塑性映像メモリは、本発明の熱可塑性材料、例えばフィルムの表面へ、またはその選ばれた領域へのエネルギーの適用によって実現される。この領域は、英数字等々のような所望の形でもよく、或いは全表面でもよい。

【0049】正の誘電性異方性をもつネマチック型液晶の微小滴を有するフィルムの場合、熱可塑性映像メモリは、熱可塑性マトリックスの軟化点以上の液状結晶性-異方性相転移温度をもつネマチック型液晶を選び、マトリックスを軟化し、軟化したマトリックス中で液晶微小滴を配向させる場を適用し、ついで場の存在下でマトリックスを再硬化させてその中の微小滴を場の除去後も配向されたままであるようにすることによって実現される。フィルム表面に直角に適用された場は、選ばれた領域内で液晶微小滴の光軸を場の方向、すなわち表面に直角方向に整列させる。整列されたネマチック型液晶は軟化したマトリックスと相互作用して、引き続き場が存在する中で再硬化の結果が、選ばれた領域内の液晶微小滴

の光軸に、場を除去しても、フィルム表面に直角な方向での平行整列を保持させるようにする。

【0050】スマクチック型液晶の微小滴を有するフィルムの場合、熱可塑性映像メモリは、単に、選ばれた領域内のランダムに並んだフォーカルコニック構造小滴を配向する場を適用し、次いで場を除去するだけで実現され得る。小滴は場を除いても配向を保持する。フィルム表面に直角に適用した場合は小滴を同じ方向、すなわち表面に直角に整列させる。

【0051】液晶が表面に直角に整列されている材料の特定領域に直角に入射した光は、液晶の正常屈折率 $n_0$ と樹脂の屈折率 $n_s$ との有効な差を検出しないであろう。これらの領域は透明に見え、永久に透明のままである。逆に、非選定領域、すなわち液晶の小滴がランダムに並んでいる領域に入射した光は、液晶の異常屈折率 $n_0$ と樹脂の屈折率 $n_s$ との間の大きな差を経験することになる。この非選定領域は不透明に見え、永久に不透明のままである。選定領域が一例として英数字である場合、文字は透明に現われ、文字を取り巻く領域は不透明となる。スマクチック型液晶の軟化フィルムの全表面を整列化電場または磁場にさらし、場の存在下で再硬化させた場合は、フィルム全体が透明のままである。同様に、スマクチック型液晶フィルムの全表面を整列化させる場にさらすとフィルム全体を透明にさせる。透明なスマクチック型フィルムは、所望の文字の形の選定領域に熱エネルギーを適用することによって透明な背景上に不透明な文字を現わすようにさらに処理することができる。熱の適用は、選定領域のスマクチック型液晶を、ランダムなフォーカルコニック散乱状態に復帰させる。

【0052】熱可塑性映像は、フィルムを温めることにより消去され、フィルム全体が散乱性不透明状態に復帰される。スマクチック型フィルムについては、加温は樹脂の軟化点以上の温度であるべきである。軟化点以上にフィルムを加温すると構造的変化を逆転させ、液晶微小滴をランダムな配列に復帰させる。再硬化の結果、その材料は光を散乱させることになり、不透明に見える。

【0053】スマクチック型液晶の微小滴は、マトリックスが柔軟である間に、伸長または剪断などの機械的応力を適用し、フィルムが再硬化される間応力を維持することにより細長くすることができる。フィルムが再硬化されたら応力を除去してもよく、すると小滴は機械的応力が例えば小滴をシート表面に平行に整列させた場合、このシートは入射光を偏光させる。

【0054】透明フィルムを不透明に切り替えるため電磁ビームを使用することができる。フィルムマトリックスに入射した電磁ビームはそれを軟化させるから、フィルム内の液晶はランダムな散乱性状態に戻る。電磁照射を吸収する染料をフィルムに入れてもよい。例えば、赤外照射領域で吸収を行なう染料を混入することができる。かのような染料を入れてあるフィルムは、入射電磁照

射の赤外成分の吸収により温められ、その間入射電磁照射の電気的成分は小滴光軸をフィルムの平面内で整列させるであろう。するとフィルムは散乱を行なうようになり、照射源を除いても散乱性状態にとどまるであろう。

【0055】微小滴の成長を制御する本発明の技術を利用する表示装置の製造は、コントラストおよび応答時間などのようなディスプレー特性を最適化させた液晶表示装置を生み出す。真に硬質の熱硬化マトリックスの場合は、基本的に1回だけ微小滴径を制御する時がある。熱で再加工できる熱可塑性マトリックスの場合は、微小滴を再溶解して相分離を再び行なわせるためか、またはその全部を再溶解することなく単に微小滴を大きくするため、最初の相分離で得られた当初の微小滴平均径はしばしばかのような再加工によって望ましく変えられる。

【0056】一般に、小さい微小滴は電場を適用した時より速いスイッチ時間を生じるが、大きい微小滴よりも大きいしきいスイッチ電圧を要する。特定の動作理論に拘束されるものではないが、この現象は微小滴の表面相互作用と外的な場との間の競合に起因するものようである。微小滴が小さいほど、表面積対体積比は大きくなり、従って表面の影響は大きくなる。より大きい微小滴のディスプレーは、克服すべき表面力が小さいから、しきい電圧は低くなる。

【0057】本発明の技術は、表示装置の最終用途に応じてスイッチ時間の選択を可能にする。速いスイッチ時間が必要とされる場合、例えば人間の眼が検出できるよりも速く映像を更新するフラットパネル型ディスプレーなどの場合は、本発明の技術が小さい微小滴の製造を可能にする。種々の英数字式時間-温度ディスプレーにおけるように速いスイッチ時間が必要でない場合は、本発明の技術により、大きい微小滴の形成が可能である。

【0058】一般に、光散乱効率は、微小滴径が散乱される光の波長に近づくと増大する。増大した散乱効率はオンとオフの電気的状態間のコントラストを増大させる。より大きいコントラストが必要とされる場合、例えば比較的狭い波長スペクトル源を用いる投射型ディスプレーなどの場合は、本発明の技術により光源波長に大体等しい微小滴の製造が可能になる。

【0059】本発明はまた、赤外または紫外照射の波長に大体等しい径をもつ微小滴の形成を可能にすることにより、赤外または紫外領域のような、可視光以外の電磁スペクトルの領域用の光シャッターの製造を可能にする。本発明の方法に従って作られるディスプレーの製造は従来の方法によるより遙かに容易である。熱可塑性材料の小片を軟化点温度以上に温め、ついでこれを所定の厚さに離した導電性ガラスまたはプラスチックのプレート間にサンドイッチすることにより、ディスプレーが作られ得る。他の形または厚さのディスプレーを望むなら、前のディスプレーを分解して液晶-熱可塑性樹脂を軟らかくなるまで加熱し、所望の形と厚さに形成し、つ

いで冷却して所望特性のディスプレーを形成すればよい。この材料はまた、薄い加熱された樹脂シートを熱い液晶浴に浸漬するなどによる、熱い熱可塑性樹脂と熱い液晶とを単に接触させて均質溶液を形成するホットメルト型処理にもなじむものである。ついでディスプレーは単に軟化点以上に再加熱することにより再加工され得る。再加工と再使用をなし得る能力は無駄を少なくし、製造工程の効率を増加させる。

【0060】図面を参照すれば、図1は、固体の光透過マトリックス10から成る本発明の好適なディスプレー材料を示す。このマトリックス10は、液晶の微小滴11を含む。図1で示すように、液晶成分は、透明な等方性相となる温度にある。液晶は、その等方性相での光屈折率 $n_s$ が透明な樹脂の屈折率 $n_s$ と同様の値を有し、その物質に対する入射光 $I_0$ が $I_T$ のように散乱されずに容易にその物質を通過するように選択される。図1で示す条件の物質は、透明な状態にあるとされる。

【0061】図2は、液晶成分11'が液状結晶相であることを除いて同一の材料を示す。液状結晶相は、ネマチック、コレステリック若しくはスマクチックの相又はその混在であってよい。液状結晶相であるとき、光屈折率、すなわち、異常な屈折率 $n_s$ は、等方性相の屈折率及びマトリックス10の屈折率と異なっており、入射光 $I_0$ は $I_s$ のように液晶によって散乱させられるであろう。樹脂マトリックスの屈折率 $n_s$ と液晶の屈折率 $n_s$ との間の不整合及び液晶微小滴の光散乱特性によって、材料は光を散乱させる。図2で示す不透明状態の材料は、白い不透明構造として見える。液晶を含むマトリックスは、温度が低下して液晶を等方性から液状結晶相へ変化させると、透明状態から白い不透明状態に切り換わる。

【0062】異なる温度に応答する熱応答材料は、異なる等方性-液状結晶相転移温度を有する液晶を用いて容易に調製される。現在存在するネマチック液晶を用いて、-30°から250°C内のあらゆる温度で等方性-ネマチック相転移を有する液晶を得ることが可能である。図3は、不透明と透明状態との間で可逆的に切り換わることが可能な電気的応答装置15を示す。清澄なマトリックス16が、そのマトリックスの屈折率に類似の正常な屈折率 $n_s$ を有する液晶の微小滴17を含み、その一方又は双方が透明である導電体の間にサンドイッチされる。電圧源19が、オフ及びオンの位置21, 22をそれぞれ有するスイッチ20によって導電体18に接続される。図3で示すように、電界がスイッチ20を開じることによって液晶-ポリマーマトリックス材料に亘って印加されると、その材料は光透過又は透明状態で見える。電界を印加することは、フィルムの表面に垂直の方向に液晶の異常な屈折率 $n_s$ を整合させる作用を持ち、それによって $I_0$ での入射光が $I_T$ で出射するべく散乱されずにディスプレー装置15を通過するのを可能

にする。電圧源19がスイッチ20をそのオフ位置21で配置することにより切られるとき、液晶と樹脂との間の小滴壁での表面干渉は、小滴を図2で示すようなランダム配向に戻し、このため装置の液晶-ポリマーマトリックス材料は白色不透明構造として見える。

【0063】図4は、本発明のディスプレー材料が矢印30によって示すように、機械的ひずみを創出することによって伸長されるとき得られる光学的応答を示す。そのマトリックスを符号32によって示し、伸長方向で細

10長い液晶の微小滴を符号34によって示す。その液晶は、液状結晶相でネマチック、スマクチック若しくはコレステリック又はその混在であってよい。好適には、液晶の正常な屈折率 $n_s$ は、マトリックスの屈折率 $n_s$ に類似している。

【0064】マトリックスの伸長は、液晶微小滴のひずみをもたらす。球形小滴は、伸長方向に平行な長円の長軸を有する長円形状をとる。この微小滴のひずみは、微小滴内の液晶がそれ自体長円の長軸と整合する結果をもたらす。その結果は、伸長する場合、すべての液晶微小滴が伸長方向と整合した光軸を有し、故に異常な屈折率 $n_s$ を有するということになる。 $I_0$ のような非偏光入射光が、伸長方向に平行で微小滴の光軸に平行な成分を有するであろう。これらの成分は、液晶微小滴の屈折率 $n_s$ と取り囲むマトリックスの屈折率 $n_s$ との間に大きな差を生じ、散乱されるであろう。伸長方向に直角方向での入射光の成分は、マトリックスに類似の微小滴内の屈折率に遭遇し、影響を受けずにフィルムを通過するであろう。従って、フィルムは、光偏光子として作用する。偏光作用に加えて、図3で示すように電気応答セルで実施化される液状結晶-ポリマーマトリックス材料に機械的応力を加えることは場のオンとオフの状態の間のスイッチ時間を縮めることができている。

【0065】図5(a)は、本発明の材料が矢印52によって示すような磁界又は電界の存在下で相分離又は硬化されるとき得られる散乱偏光子50を示す。固体の透明マトリックスを符号54によって示し、フィルム平面での一方向で整合した異常な屈折率 $n_s$ を有する液晶の微小滴を符号56によって示す。その液晶は、誘電性及び反磁性の磁化率で正の等方性を有する。処理中の液晶微小滴を配向させるのに十分な強度の交流電界又は磁界の存在下で相分離又は硬化するとき、微小滴はその電界に対してその配向を保つであろう。フィルムは、図4と関連して前述した伸長したフィルムの光偏光子に類似の光偏光子として役立つであろう。

【0066】 $I_0$ のような非偏光入射光の成分は、異常な屈折率の整合方向に平行であり、マトリックスの屈折率 $n_s$ と液晶微小滴の整合した光軸 $n_s$ との間の不整合のため、 $I_s$ のように散乱するであろう。整合方向に直角に偏光された入射光は、微小滴56の正常な屈折率 $n_s$ とマトリックスの屈折率 $n_s$ との間の差に遭遇せず、

$I_T$  のように偏光されて透過されるであろう。図 5 (a) の散乱偏光子 50 は、図 4 の伸長したフィルムと同様に、図 5 (b) で示す方法で非偏光光透過状態にスイッチされうる。但し、56' のような微小滴を含むマトリックス 54 は、その両方が好適には透明である導電体 58 の間にサンドイッチされる。電圧源 60 が、導電体 58 に接続している。電界の印加は、フィルムの表面に垂直な異常な屈折率を整合する作用を有し、それによって入射光が非偏光されて通過するのを可能にする。電圧源 60 がスイッチ 62 をそのオフ位置で配置することによって切られるとき、微小滴は図 4 及び図 5 (a) で示す平衡配向に解かれ、ディスプレー材料は再び入射光を偏光する。

【0067】図 6 (a) は、本発明の材料が矢印 72 によって示すような交流電界又は磁界の存在下で相分離又は硬化されるとき得られるフィルム 70 を示す。固体のマトリックスを、符号 74 によって示す。フィルムの表面に垂直に整列した異常な屈折率  $n$ 。を有する液晶の微小滴を、符号 76 によって示す。液晶は、正の誘電性又は反磁性異方性を有する。 $I_0$  のような入射光は、微小滴の異常な屈折率  $n$ 。とマトリックスの屈折率  $n_0$ 。との間の差と遭遇せず、 $I_T$  のように散乱せずに透過する。フィルムは、透明に見える。図 6 (b) は、矢印 80 によって示すようにフィルムの平面で印加された場を受けるときの図 6 (a) のフィルムを示す。その場は、例えば高い強度の光源によって創出される磁界、電界又は電磁界でありうる。その場の印加は、フィルム平面で異常な屈折率  $n$ 。を整合する作用を有する。異常な屈折率の整合方向に平行な方向での非偏光入射光の成分は、微小滴の異常な屈折率とマトリックスの屈折率との間で不整合に遭遇し、散乱するであろう。異常な屈折率の整合方向に直角な方向での非偏光入射光の成分は、かような不整合に遭遇せず、 $I_T$  のような偏光された光として装置を通過するであろう。

【0068】図 7 (a) は、正の誘電異方性を示すネマチック液晶を有する本発明の可撓性熱硬化性材料が圧搾によってひずませられるとき得られるフィルム 90 を示す。その圧搾は、マトリックス 92 の熱膨張率と閉じ込めるセル壁 94 の熱膨張率との間に不整合がある温度で相分離され或いは硬化されるとき生じるものである。フィルム表面に平行であるフィルム平面でランダムに整合する異常な屈折率を有する液晶のマトリックス状微小滴を、符号 96 によって示す。入射光はマトリックス 92 と微小滴 96 の異常な屈折率の間の不整合によって散乱し、装置は不透明に見えるであろう。図 7 (a) のディスク状微小滴は、 $n$ 。が微小滴 96 の全てについてフィルム平面内にあるので、図 2 の球形微小滴に比較したとき強い散乱効果を有するであろう。図 7 (b) は、導電性電極 94' の間にサンドイッチされた微小滴 96' を含む樹脂 92 を示す。電極 94' に亘って電圧を印加す

ることにより、異常な屈折率をフィルム表面に垂直方向で整合させる。装置に対する入射光は、微小滴 96' とマトリックス 92 の屈折率の間の差を検出せず、散乱せずに透過して透明な装置をもたらすであろう。かようなフィルムは、球形の微小滴を有するフィルムに亘って改良されたディスプレーコントラストを示す。

【0069】液状結晶性一ポリマーマトリックス材料は、通常可撓性の固体であり、フィルム又は大きな物品に切断、鋳造又は再加工されうる。熱応答性材料は、高い解像度、高い視覚コントラストの温度計又は温度指示器で適用範囲を有する。これは、例えば、医学的又は他の技術、冷凍食品の包装、冷凍、路面上の氷探知、及び乳ガン、胎盤の位置の検出のための医療温度記録図で用いることができる。この材料はまた、熱処理した高いコントラストの、広い視角のフラットパネル型ディスプレーで用いることもできる。かようなディスプレーは、抵抗性又はジュールートムソン効果装置によって電気的に処理されて材料の温度を局部的に変化させることができる。その材料はまた、強い強度の光ビームによって処理されて材料表面を局部的に加熱することもできる。

【0070】図 3, 5 (b) 及び 7 (b) で示すような電気応答性及び偏光装置は、透明な導電性コーティングを含む 2 枚のプレートの間で挟まれて、樹脂を硬化させることにより或いは材料表面上に透明な導電性コーティングを沈着させ又は塗布することによって構成されうる。不透明状態と透明状態の間の視覚コントラストは、例えば暗い又は明るい適切な背景によって強めることができる。

【0071】不透明状態で着色され或いは黒の電気光学ディスプレーは、二色性染料を液晶に加えることによって構成されうる。例えば、電圧が印加されないとき黒であるが電圧が印加されるとき白の図 3 又は 7 (b) のような電気光学ディスプレーは、黒い多色性染料を含むネマチック液晶を使用することによって構成されうる。透明な樹脂で硬化され、白い背景上に配置されるときのかのような液晶は、黒色ディスプレー上で白色となりうる。

【0072】図 4 で示す散乱偏光子フィルムが、ひずみモニタとして用いられる。フィルム上に配置されたひずみの方向は、フィルムが偏光する方向を制御する。加えられたひずみの大きさ又は方向での変化が、偏光の方向又は程度での変化をもたらす。偏光の変化は、偏光レンズを通してフィルムを見ることによって監視されうる。

【0073】電気的に処理可能な散乱偏光子は、それぞれ図 4 及び 5 (b) で示すように場の存在下で伸長し或いは硬化されることによって製造されうる。これらのフィルムの 1 つの上の透明な導電体に印加される十分な大きさの電圧が、フィルムの表面に垂直に微小滴の光軸を整合させ、偏光効果をオフにスイッチしてフィルムを透明に見せる。かような材料は、ディスプレー窓又は偏光

効果をオフ及びオンにスイッチすることが所望される他の装置で役立つ。光学的にスイッチ可能な材料は、印加した場の存在下で硬化させ或いは異常な屈折率  $n_s$  がフィルムの表面に垂直に整合されるようにひずませることによって調製されたフィルムを用いて製造することができる。かのようなフィルムは、透明であり、正常な光度で光を透過させる。十分に高い光度の入射光は液晶を再配向し、このため微小滴の光軸はフィルム平面での一方向にスイッチされる。このフィルムは、光を散乱し、不透明に見える。フィルムは、非線形光学装置として動作して、高い強度の電磁源への保護コーティングとして或いは光コンピュータ装置として用いられる。非線形光学応答がまた、高い光度の入射光が樹脂の屈折率に対して液晶の屈折率の値を変化させる場合に可能である。

【0074】熱可塑性樹脂を用いて製造されるときの本発明の材料は、メモリ特徴の利点を示す。図8は、英数字式ディスプレーの場合のように、不透明及び透明領域のコントラストを示す熱可塑性材料の調製を示す。図3で示すシートは、樹脂130の軟化点より上で液晶の液状結晶相から等方性相への転移温度以下の温度まで加熱され、所望のパターンでレイアウトした電極140、142の間の整合する電界にさらされる。シートはまた、液状結晶から等方性相への転移温度以上に加熱されて、次に等方性から液状結晶相への転移以下であるが整合段階のためのマトリックスの軟化点以上の温度まで冷却されうる。軟化マトリックス130の微小滴134の光軸は、電界方向、すなわちシート表面に垂直の方向で整合する。電界にさらされない微小滴138の光軸は、整合しない。電界が維持される間に軟化点以下の温度まで引き続き冷却することにより、図9で示す材料を生じる。

【0075】図9は、マトリックス150が再硬化され、電界が除かれた後の図8の材料を示す。材料についての入射光は、入射光によって検出されるような液晶の屈折率とマトリックスの屈折率との整合又は不整合によって透過され或いは散乱される。微小滴154の整合した光軸を有するマトリックス150に対する入射光  $I_s$  は、屈折率  $n_s$ 、 $n_o$  の不整合を受けず、透過されて微小滴を含む領域を透明に見せる。ランダムに配向した微小滴152を有するマトリックス150に対する入射光  $I_{s'}$  は、屈折率  $n_s$  と全体に亘ってランダムに配向した異常な屈折率  $n_o$  との間で大きな差を受け、 $I_{s'}$  のように散乱されて領域を不透明に見せる。

【0076】図8～9の材料は、多数の用途がある。例えば、その材料は、材料の周囲の温度がある選定値以上に上昇したならば視覚警報を送る温度モニタとして作動する。その警報は、周囲の温度が選定値以下に戻ったとしても目に見える。マトリックスが、例えば0°Cの軟化温度を有して用いられてもよい。樹脂フィルムは、食品の包装のような凍結品に貼り付けうる。そのフィルムは、「OK」のような適切な映像を有して調製できる。

「OK」の映像は、フィルムが0°C以下で維持される間、残るであろう。品物の温度が0°C以上に上昇するならば、しかしながら、その映像は消去し、品物が引続き再凍結されたとしても再び現れる事はないであろう。

【0077】本発明の材料は、消去可能なラベルとして用いられる。映像が、適切な電圧及び熱を加えて材料に付けられうる。材料は、再び加熱されるまで映像を維持するであろう。英数字式情報が、パターン化された7個の切片の電極を用いて書込まれうる。文字が、フィルムが加熱され次に冷却される間、電圧を用いて適切な切片を処理することによって書込まれる。かようなラベルは、貯蔵棚上のラベルに値段を付けるのに役立つであろう。材料は、パターン化された電導表面を有するプラスチックシートの間にサンドイッチされうる。そのプラスチック上に加えた薄い金属層が、耐熱のため用いられてもよい。映像が、フィルムを加熱や冷却する間、適切な切片に電荷を与えることによってかようなラベル上に付けられてもよい。かようなラベルのエッジ上の電気的接触は、簡単なハンドヘルドユニット (hand-held unit)

10 によってラベルが処理されるのを可能にするであろう。そのユニットは、フィルムを加熱する電流をもたらす間、適切な切片に電荷を与えるべくプログラムされるであろう。これは、ディスプレーされた小売値を更新する速くて簡単な手段を提供するであろう。

【0078】本発明の材料はまた、本発明のメモリ特徴を持たない装置を用いて得ることができる素子よりかなり多くの画素を有するマルチプレクスフラットパネルディスプレーを形成するべく用いられる。本発明の材料は、映像を維持するのに有効なマトリックスを必要としない。さらに、映像内で変更されるべき画素しか処理されることを必要としない。透明な画素が外部の場の存在下で暖めたり冷却したりすることによって形成され、不透明な素子が外部の場の不在下で暖めたり冷却したりすることによって形成される。

【0079】図10は、スメクチックA液晶174の微小滴を有する。図10で示すように、その液晶は好適でない整合方向を有する焦点円錐状態であり、このため  $n_o$  はマトリックス内でランダムに配向される。 $I_o$  のような材料に対する入射光は、 $n_s$  と  $n_o$  との間の不整合を検出し、 $I_s$  のように散乱される。その材料は、不透明に見える。

【0080】図11は、スメクチックA液晶微小滴184を含む樹脂180が図示の方向で電界Eにさらされ、電界が除かれた後の図10の材料を示す。その層は電界が印加される方向に垂直に整合し、液晶モジュールの長軸はフィルム表面に垂直である。垂直な入射光  $I_{o'}$  は、屈折率  $n_o$  と  $n_s$  との間の不整合を検出せず、 $I_s$  のように材料を透過する。

【0081】本発明の重要な特徴が、非常に高い液晶対ポリマー比を有する液晶一熱可塑性マトリックス材料の

調製をもたらす。かような液晶は、正の誘電異方性を示すべきであり、好適にはネマチックである。その比は、少なくとも1:1であって、好適には約1.5-2.

0:1である。高濃度の液晶は、透明領域と不透明領域との間で高いコントラストを有するディスプレーを生じ、容易に読めるディスプレーを作る。表IAは、以下\*

\*の例30のような本発明に従って作られた種々の材料についてのポリマー対液晶の比を示す。表IBは、表IAの材料及び比を用いて製造した電気的にスイッチ可能なセルの特性を示す。

【0082】

表IA

| ポリマー                     | 液晶   | 比           |
|--------------------------|------|-------------|
| 1. ポリ(ビニルアセテート)          | E 7  | 1 : < 1     |
| 2. ポリ(ビニルアセテート)          | E 7  | 1 : 1.5     |
| 3. ポリ(ビニルホルマール)          | E 7  | 1 : 0.6     |
| 4. ポリ(ビニルホルマール)          | E 7  | 1 : 1.8     |
| 5. ポリカーボネート              | E 7  | 1 : 1.8     |
| 6. ポリ(ビニルブチラール)          | E 7  | 1 : 1.5-2.0 |
| 7. ポリ(ビニルメチルケトン)         | E 31 | 1 : 2.0     |
| 8. ポリ(メチルアクリレート)         | E 20 | 1 : 1.5     |
| 9. ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)    | E 31 | 1 : 2.0     |
| 10. ポリイソブレン              | E 20 | 1 : 2.0     |
| 11. ポリ(エチルメタクリレート)(高分子量) | E 20 | 1 : 2.0     |
| 12. ポリ(イソブチルメタクリレート)     | E 20 | 1 : 2.0     |

表IB

| ポリマー                     | セルの特性 |
|--------------------------|-------|
| 1. ポリ(ビニルアセテート)          | 相分離なし |
| 2. ポリ(ビニルアセテート)          | 可     |
| 3. ポリ(ビニルホルマール)          | 相分離なし |
| 4. ポリ(ビニルホルマール)          | 優     |
| 5. ポリカーボネート              | 可     |
| 6. ポリ(ビニルブチラール)          | 優     |
| 7. ポリ(ビニルメチルケトン)         | 優     |
| 8. ポリ(メチルアクリレート)         | 優     |
| 9. ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)    | 良     |
| 10. ポリイソブレン              | 良     |
| 11. ポリ(エチルメタクリレート)(高分子量) | 良     |
| 12. ポリ(イソブチルメタクリレート)     | 可     |

表IBで示すこれらのセルの特性は、以下のように処理される。※【0083】

※

| 可                   | 良           | 優         |
|---------------------|-------------|-----------|
| 透明度 <60%            | 約70~90%     | >90%      |
| スイッチ時間 50~100ミリセカンド | 10~50ミリセカンド | <10ミリセカンド |
| コントラスト 中間           | 中間乃至高い      | 高い        |

表IBでわかるように、約1:1より大きいポリマー対液晶の比は、セルNo.1及びNo.3について顕微鏡で見える相分離を生じなかった。

【0084】本発明の液状結晶-ポリマー材料の重要な特性は、相分離したポリマーが液晶の微小滴のまわりでコヒーレントクローズドセル型(coherent closed-cell type)マトリックスを形成することである。図12は、ポリ(メチルメタクリレート)及び液晶E7の相分離によって形成されハチの巣状構造を示す例23の材料の顕微鏡写真である。クローズドセル型マトリックスは、材

料内に捕捉された液晶の量を最大にするが、液晶が外にしみ出るのを許容しない丈夫なシート又はフィルムをもたらす。

【0085】ポリマーの屈折率 $n_p$ は、相分離及び微小滴の成長中に生じる液晶を用いて可塑化することによって $n_s$ の値に調節される。透明度は、(その中に溶解した液晶を有する)マトリックスの $n_s$ 及び液晶 $n_l$ の相対的値によって影響を受ける。例えば、シアノフェニル型のネマチック液晶を用いる装置の場合、 $n_s$ 約1.51であり、従って、垂直な入射光のために最大の透明度

を達成するのに、マトリックス  $n_s$  はできるだけ 1.5 1 に近くあるべきである。溶解した液晶は、そのマトリックスをかような値に向かってひずませうる傾向がある。

【0086】同様に、 $n_s$  及び  $n_p$  の相対的値は、オン (透明) からオフ (不透明) 状態への (正の誘電異方性)\*

\*を示す) ネマチック液晶の微小滴を有する熱可塑性マトリックスを有するこれらの装置の電気的スイッチ時間に影響を及ぼす。表IIA 及びIIB は、以下の例 23 のような液晶 E7 及び種々のポリマーを用いて作られたセルの  $n_p$  値及び特性を示す。

【0087】

表IIA

| ポリマー            | $n_p$ | スイッチ時間       |
|-----------------|-------|--------------|
| ポリ (ビニルホルマール)   | 1.501 | <1.0 ミリセカンド  |
| ポリ (メチルメタクリレート) | 1.49  | 約2.0 ミリセカンド  |
| ポリ (ビニルブチラール)   | 1.485 | 約2.0 ミリセカンド  |
| ポリカーボネート        | 1.585 | >10ミリセカンド    |
| ポリ (ビニルアセテート)   | 1.467 | 約10~20ミリセカンド |

表IIB

| 重合体             | 透過率  | 視角      |
|-----------------|------|---------|
| ポリ (ビニルホルマール)   | >95% | 垂直      |
| ポリ (メチルメタクリレート) | 約95% | 垂直      |
| ポリ (ビニルブチラール)   | 約90% | 垂直から30° |
| ポリカーボネート        | 約55% | 垂直      |
| ポリ (ビニルアセテート)   | 約70% | 垂直      |

溶け込んだ液晶の効果は、マトリックスの有効屈折率を液晶の屈折率  $n_s$  に近づけるために重合体の屈折率  $n_p$  を増加させ又は減少させることである。

【0088】重合体の溶け込んだ液晶の量は、相分離の処理中の冷却速度により更に制御することができる。冷却の急速な速度は一般的に、僅かな微小滴及び大量の溶け込んだ液晶を有する材料を産するのであるが、緩やかな冷却速度ではマトリックスの中に少量の溶け込んだ液晶と大量の微小滴を産する。表IIA に表にした重合体の、E7 のようなシアノビフェニル液晶は、直鎖の純粹重合体の屈折率  $n_p$  を実際の重合体マトリックスの屈折率  $n_s$  へと増加させる効果がある。 $n_p$  の増加の程度は溶け込んだ液晶の濃度及び  $n_p$  の初期値に依存する。

【0089】図 13 A に示されているように、A 方向から直視するディスプレーの場合に、 $n_p$  が 1.49 ~ 1.50 の範囲にある重合体が望ましく、そのため、マトリックスの最終の屈折率  $n_s$  は可能な限り 1.51 に近づく。図 13 B に示されているように、側方から見るディスプレーに対しては、 $n_s$  より大きいが  $n_s$  よりも小さい屈折率をもつ重合体が好適で、そのため、マトリックスの  $n_s$  は液晶の有効屈折率  $n_x$  と整合する。図 13 B に示されているように、このようなディスプレーは方向 B から最も容易に読むことができる。表IIB に示してあるように、 $n_p = 1.585$  のポリカーボネートは垂直から約 30° の角度から最も良く見えるディスプレーを作る。図 13 B を参照すると、有効屈折率  $n_x$  は次の式で近似される。

【0090】

$$n_x = \frac{n_e \cdot n_s}{(n_e^2 \sin^2 \alpha + n_s^2 \cos^2 \alpha)^{1/2}}$$

ここで、

$$\sin \theta = \frac{n_s}{n_x}$$

$\theta$  は視角、 $\alpha$  は  $n_s$  から有効  $n_x$  への角度、C は入射光の偏光方向を示す。

【0091】本発明の重要な特徴は、長いメモリ時間とするために高い抵抗及び誘電率を有する材料を提供することである。その材料を組み込んだセルは、電荷が短絡又は遅延されるまで材料の微小滴の光学軸を整列位置に順に保持する電荷を維持する。電荷が維持されている間、その材料は外部の場に依存しない映像メモリを表わす。動作原理は、セルを形成する透明伝導電極の間に配置された材料がコンデンサの容量 C 及び内部抵抗 R のように動作することである。電位をかけると、コンデンサは充電され、それを除去すると電荷は維持され、 $R \times C$  はほぼ等しい時間の間、フィルムは透明状態に維持される。一般的に、 $R \times C$  はコンデンサの大きさや形状に依存しないが、液晶-重合マトリックス材の電気特性にのみ依存する。C は、 $C = \epsilon A / d$  ( $\epsilon$  は材料の誘電率で、A はフィルムの表面積で、d はその厚さである。)、R は、 $R = 1 / \rho \cdot d / A$  ( $1 / \rho$  は材料の抵抗、したがって放電時間を示す  $\epsilon \times \rho$  は材料の特性であり、セルの大きさや形状の関数とならない) である。表 III は、以下の例 23 のように、本発明に従って作られたいろいろな材料に対するメモリ時間 ( $\epsilon \rho$ ) を要約したものである。

【0092】

表 III

| 重合体                | 液晶  | 比         | メモリ時間 (sec) |
|--------------------|-----|-----------|-------------|
| ポリ(メチルアクリレート)      | E20 | 1:2       | <1秒         |
| ポリ(シクロヘキシルメタクリレート) | E31 | 1:2       | >1秒         |
| ポリイソブレン            | E20 | 1:2       | >1秒         |
| ポリ(イソブチルメタアクリレート)  | E20 | 1:2       | >1秒         |
| ポリ(ビニルブチラール)       | E7  | 1:1.5~2.0 | >1秒         |
| ポリ(ビニルメチルケトン)      | E20 | 1:2       | >1秒         |

他の液晶一重合体材料のサンプルはメモリが延びたものとなっている。

【0093】液晶は容易に溶けることから、均一な溶液を形成するために静かな混合のみが必要となる。混合中に生ずる気泡を除去するために、マトリックスを凝固させる前に遠心分離器にかけても、排気チャンバ内に設置することもできる。微小滴の大きさ及び間隔は、相分離の温度、硬化速度、使用されるポリマーや液晶材料のタイプ、これら材料の相対的な特性、及び以下で説明する軟化方法及び速度のいろいろな因子に依存する。

【0094】液晶及び熱可塑性マトリックス生成組成物樹脂の平衡位相図が図14に略示されている。T<sub>1</sub>は液晶樹脂混合物が全ての組成物で单一相で均質の溶液を形成するときの温度で、T<sub>2</sub>はその混合物が凝固するときの温度である。領域Bは、相分離及び微小滴の形成が凝固する前に生ずる混和性ギャップである。この混和性ギャップの外の領域Aは均質溶液である。点Yは、50/50の混合物が混和性ギャップに入ること、すなわち、相分離を開始し、T<sub>1</sub>で本来の微小滴を形成することを図示する。点X<sub>1</sub>は、約67/33の混合物がT<sub>3</sub>で均質溶液となることを図示し、点X<sub>2</sub>は混合物がT<sub>4</sub>で混和性ギャップ又は微小滴の形成段階に入ることを図示し、X<sub>3</sub>は混合物がT<sub>2</sub>でセットされることを図示する。

【0095】溶剤の気化相分離に対し、好適な熱可塑性樹脂は、液晶が混和可能である溶剤又は溶剤の混合物に溶解可能である。図15は、溶剤、液晶又は樹脂の三元混合物の平衡相を示す。領域Aでの比では、混合物は均質であり、領域Bの比では、混合物は混和性ギャップに到達し、微小滴の形成が生ずる。溶剤の蒸発の間中、Z<sub>1</sub>で開始した混合物が線Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>にそって進み、最終組成物Z<sub>3</sub>を有するフィルムを形成する。

【0096】溶剤の気化は液晶を含むフィルムを有する目的物をコーティングするのに有用である。しかし、透明電極プレートの間にある液晶一重合材料のシートの形の電気的応答デバイスが望むならば、プレートの間から溶剤を気化させることでシートを形成することは困難である。この場合に、溶剤の気化は、相分離によるバルク状態の熱可塑性材料を形成するために使用され得る。このような材料は次々、プレートの間に配置され、プレートの間で流れるように加熱され、次にそれを凝固させる

10 ために冷却される。

【0097】溶剤の気化技術は、図14のT<sub>1</sub>の濃度又はそれ以上の温度で液晶が劣化する高い転移温度を有する樹脂に対して特に有用である。溶液の気化によるバルク状の熱可塑性材料の形成によって、液晶マトリックス可塑性剤としてふるまい、液晶の劣化温度以下の温度にマトリックスの軟化点を低下する。高い破壊的な溶解温度を有する熱可塑剤に対して、均質溶液は、約5重量部の適切な溶剤中の少なくとも1重量部の液晶に1重量部の重合体を溶解することにより好適に準備される。ま

20 ず、材料が溶剤の気化により準備されると、セルの構成又は再加工のような、材料への全ての連続的な操作が、再溶解及び再成形を行うためあるいは液晶の微小滴の大きさを単に変えるために、加熱や冷却により成し遂げられる。可逆的な効果は、マトリックスの溶液に残っている液晶の一部により現れる。したがって、このような場合、可逆的な効果は、液晶を劣化させることなく繰り返して軟化や硬化を行える材料を出現させるのである。

【0098】1つの適切な熱可塑性樹脂は、所望の温度領域に軟化温度をもつように作られた変更エポキシ樹脂30 である。通常の熱硬化性エポキシ樹脂が、クロスリンクング硬化剤の所にモノアルキルアミンのようなクロスリンクングバインダ(硬化剤)で置換することにより選定された軟化温度を有する熱可塑性樹脂に変換される。軟化が生ずる温度は、硬化剤を選択することにより調節できる。短鎖(short chained)のモノアルキルアミンを使用すると、長鎖(Long chain)アルキルアミンで硬化されたものよりも比較的高い軟化点をもつエポキシ樹脂生成物が得られる。例えば、プロピルアミンを使用すると、ヘキシルアミンで結合したものよりも高い軟化点を得られる。

40 もつエポキシ樹脂生成物が得られる。アルキルの分枝は、軟化点を低下させる。例えば、n-ブチルアミンから形成されたエポキシ樹脂は分枝t-ブチルアミンから形成されたものよりも高い軟化点を有する。

【0099】無硬化エポキシ樹脂のモノアルキルアミンに対する比は生成された硬化樹脂の鎖の長さを決定する。主鎖はエポキシ樹脂とアルキルアミンとを同等にする1:1の比で最も長い。その比が1:1から樹脂が多くあるいはアルキルアミンが多くなるように変化すると、主鎖の長さは短くなる。マトリックスの基本的特性50 は、アルキルアミンのエポキシ樹脂への特性と同様にア

ルキルアミンの型を選択することにより特定のニーズにそわすことができる。比較的硬い樹脂が、その主鎖の長さが最も長く、アルキルアミンの鎖が最も短いものとして得られる。例えば、プロピルアミンで作られた1:1の生成物は、ヘキシルアミンで作られた1:1の生成物よりも硬く硬化した樹脂を産する。

【0100】軟化温度の範囲は、書き／消去現象が生ずる温度を決定する。ここで使用する“書き”は、液晶一重合マトリックス材を加熱し、パターン化した場を印加して微小滴の光学軸を整列し、パターン化した形の映像を書くために場の存在下で冷却することを意味する。

“消去”は、書き込まれた映像を有する材料を加熱し、光学軸をランダム状態に戻すために場を加えないで冷却することを意味する。より高い書き（消去温度は、主鎖長を長く、アルキルの鎖の長さを短くすることにより達\*

| 混合物 | WT EPON (g) | WT HA (g) | EQ EPON/EQ HA |
|-----|-------------|-----------|---------------|
| 1   | 1.850       | 0.715     | 1:1.374       |
| 2   | 2.492       | 0.770     | 1:1.100       |
| 3   | 2.489       | 0.734     | 1:1.050       |

3日間65°Cで硬化させ、室温に冷却した3つの生成した樹脂を巨視的に観察すると、それら全ては全く等しく硬い固体となっているように見えた。オープンで10分※

\*成できる。映像の崩壊時間（記憶時間）は、より高い書き／消去温度、すなわち、主鎖長を長くアルキルの鎖の長さを短くする同じ状態の下で増大させられる。

【0101】アルキルアミンのほかのものが、それらが軟化を妨げる重要なクロスリンクを生じさせないように長く使用することができる。このような他の適切なものに、ジオールや二酸基のもののような2つの活性水素のみを有するものがある。硬化樹脂材の主鎖の長さを変えることによる軟化温度への効果は、表Iに示したい

10 10種類のEPON 828 (Lot # 8GHJ-52 (ミラー・ステフェンソンカンパニー・インコーポレイテッド) とヘキサアミン (HA) との比で樹脂を作ることにより評価された。

【0102】

表I

| 混合物 | WT EPON (g) | WT HA (g) | EQ EPON/EQ HA |
|-----|-------------|-----------|---------------|
| 1   | 1.850       | 0.715     | 1:1.374       |
| 2   | 2.492       | 0.770     | 1:1.100       |
| 3   | 2.489       | 0.734     | 1:1.050       |

※間82°Cに加熱した樹脂を巨視的に観察した記録が表IIである。

【0103】

表II

| 混合物 | 相対硬度 | 説明       |
|-----|------|----------|
| 1   | 最も軟性 | 強粘液      |
| 2   | 中間   | 強粘性      |
| 3   | 最も剛性 | ゴムのような固体 |

液晶を含む硬化樹脂材の主鎖の長さを変えることによりディスプレーの特徴にもたらす効果は、以下の例13の30ような約33%の液晶E7を含む混合物と、いろいろなEPON/HAの比でヘキサアミン (HA) を有する約67%のEPON 828を含む混合物を比較することに★

★より評価された。EPONのHAに対する比、及び液晶のパーセンテージは、同じ比の硬化した樹脂でもって表IIIに示されている。

【0104】

| 混合物 | EQ EPON/EQ HA | % (重量比) E7 |
|-----|---------------|------------|
| 1   | 1:0.753       | 33.6       |
| 2   | 1:0.899       | 33.6       |
| 3   | 1:1.008       | 33.2       |
| 4   | 1:1.107       | 33.4       |
| 5   | 1:1.284       | 33.7       |
| 6   | 1:1.502       | 33.2       |
| 7   | 1:0.509       | 33.2       |

これら混合物は3日間50°Cで硬化した。室温 (R.T.) 及び50°CのときのEPON/HA混合物を巨視的に観察したのが表IVAに示されている。表IVBは、3°C、室温及び50°Cの光散乱特性、並びに表IIIのEPON

★ON/HA/E7混合物の3°C及び室温のときの物性を示している。

【0105】

表IVA

| 混合物 | R.T.  | 50°C  |
|-----|-------|-------|
| 1   | 硬い固体状 | 容易に変形 |
| 2   | 硬い固体状 | 変形が困難 |

31

|   |          |           |
|---|----------|-----------|
| 3 | 硬い固体状    | 変形が非常に困難  |
| 4 | 硬い固体状    | 変形が困難     |
| 5 | 僅な粘性、ゴム状 | 柔かい、引抜き可能 |
| 6 | 柔軟性、ゴム状  | 柔かい、引抜き可能 |
| 7 | 粘性、ゴム状   | 容易に引抜き可能  |

表IVB

| 1<br>2<br>3<br>4<br>5<br>6<br>7 | 光散乱   |       |      | 物性     |         |
|---------------------------------|-------|-------|------|--------|---------|
|                                 | 3°C   | R. T. | 50°C | 3°C    | R. T.   |
| 1                               | o p   | o p   | c l  | 硬い     | ゴム状     |
| 2                               | o p   | o p   | c l  | 硬い     | 硬い、ゴム状  |
| 3                               | o p   | o p   | c l  | 硬い     | 柔かい     |
| 4                               | o p   | o p   | c l  | 硬い     | 硬い、ゴム状  |
| 5                               | o p   | o p   | c l  | 硬い、ゴム状 | 柔かい、ゴム状 |
| 6                               | o p   | o p   | c l  | 柔かい    | 強粘性     |
| 7                               | p o p | c l   | c l  | 柔かい    | 強粘性     |

o p = 不透明 (opaque)

c l = 清澄 (clear)

p o p = 部分的に不透明 (partially opaque)

E P O N 8 2 8 のいろいろな液晶の光散乱特性、映像記憶時間及び書き下消去温度におけるいろいろなアミンの効果は、均等比 1 : 1 の 6.7% の E P O N / Amine でもって 33% の液晶 (重量比) を準備することにより評価された。いろいろな混合物は 4 時間 65°C でバルク状に\*

\* 硬化し、室温に冷却可能であった。表 V A 及び V B は、室温での光散乱特性を要約してある。直鎖のプロピルアミンからヘキシルアミン (1, 2 及び 4) により作られた樹脂は室温で変形することは困難であるが、ヘプチルアミン (5) 樹脂はより容易に変形可能で、オクチルアミン (6) 樹脂は粘性があった。

【0106】

表VA

| アミン         | 液晶   |      |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|
|             | E-7  | E-31 | E-44 | K-12 | K-18 |
| 1 プロピルアミン   | S/PS | C    | S/PS | C    | X    |
| 2 n-ブチルアミン  | S/PS | X    | S/PS | C    | S    |
| 3 イソーブチルアミン | S/PS | C    | S/PS | C    | S/PS |
| 4 ヘキシルアミン   | S/PS | C    | S    | C    | X    |
| 5 ヘプチルアミン   | S    | X    | S    | C    | C    |
| 6 オクチルアミン   | C    | C    | C    | C    | C    |

C = 清澄 (clear)

X = 半清澄 (semi-clear)

S / PS = 相分離の散乱 (scattering with phase separation)

表 V A の液晶は以下の通りである: E-7 (例 1) は、-10°C のネマチック液晶相転移温度まで結晶で、60.5°C のイソトロピック相転移温度まで液晶である。

【0107】 E-31 は、EMケミカルズ社から入手可能なノン-シアノビフェニルエスチルとシアノビフェニルの混合物 (特許品) で、-9°C のネマチック結晶相転移温度まで結晶で、61.5°C のイソトロピック相転移温度まで液晶である。E-44 は、EMケミカルズ社が※

※ら入手可能なノン-シアノビフェニルエスチル、シアノビフェニル、及びシアノテルフェニルの混合物 (特許品) で、-60°C のネマチック結晶相転移温度まで結晶で、100°C のイソトロピック相転移温度まで液晶である。

【0108】 K-12 は、4-シアノ-4'-ブチルビフェニルで、48°C のネマチック液晶相転移温度まで結晶である。K-18 は、14.5°C のネマチック液晶相転移温度まで結晶で、29°C のイソトロピック相転移温度まで液晶である。

表VB

| アミン         | 液晶   |      |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|
|             | K-21 | K-24 | M-15 | M-18 | M-24 |
| 1 プロピルアミン   | S/PS | S/PS | C    | S    | S    |
| 2 n-ブチルアミン  | S    | S/PS | C    | S    | S    |
| 3 イソーブチルアミン | S/PS | S/PS | C    | C    | S    |
| 4 ヘキシルアミン   | S    | S    | C    | S    | S    |

5 ヘプチルアミン

6 オクチルアミン

C=清澄 (clear)

X=半清澄 (semi-clear)

(scattering with phase separation)

表V Bの液晶は以下の通りである。

【0109】K-21は、4-シアノ-4'ーへプチルビフェニルで、30°Cのネマチック液晶相転移温度まで結晶で、42.8°Cのイソトロピック相転移温度まで液晶である。K-24は、4-シアノ-4'ーオクチルビフェニルで、21.5°CのスマクチックAの液晶相転移温度まで結晶で、33.5°Cのネマチック液晶相転移温度までスマクチックCで、68°Cのイソトロピック相転移温度まで結晶である。

【0110】M-15は、4-シアノ-4'ーベンゾキシビフェニルで、48°Cのネマチック液晶相転移温度まで結晶で、68°Cのイソトロピック相転移温度まで液晶である。M-18は、4-シアノ-4'ーへキソキシビフェニルで、57°Cのネマチック液晶相転移温度まで結晶で、75.5°Cのイソトロピック相転移温度まで液晶である。

【0111】M-24は、4-シアノ-4'ーオクトキシビフェニルで、54.5°CのスマクチックAの液晶相転移温度まで結晶で、67.0°Cのネマチック液晶相転移温度までスマクチックAで、80.0°Cのイソトロピック相転移温度までネマチックである。映像記憶時間及び書き／消去温度の定性的評価のためのアリコットは、パターン化した電極スライドの間に混合物1-2及び4-6（以下の例17）を設けることで準備された。記憶時間（映像の崩壊）及び書き／消去温度は、アルキルアミンの長さとともに減少し、樹脂の硬度の減少とともに減少した。

【0112】本発明の光散乱材料は図16に示された連\*

| エポキシ樹脂  | 40°Cの硬化時間 | 液晶     | 平均直径 |
|---------|-----------|--------|------|
| EPON828 | 24時間      | 35% E7 | ~1.2 |
| Bostik  | 1時間       | 35% E7 | ~0.6 |

表VIから分るように、同じ濃度及び温度で、EPON828はBostikの2倍の大きさの微小滴を産する。以下で詳説するが、液晶の相対的な濃度は、チャネル形成が開始したとき、最大で約40%から50%に達するまでこれらシステムにおいて大きさに寄与しない。

【0115】本発明の最適例は、以下の特定の例をもって更に図示され、説明される。相分離は光変調材料の各準備において実現された。

#### 例1 (参考)

高コントラスト温度感知部材が、エンハルト・ケミカル・グループのボスティック部局でBostik 7575の商品名で販売されている2成分のエポキシ物質と、液晶を使用して作成された。エポキシ樹脂のA部分は、ビスフ

|      |   |   |   |   |
|------|---|---|---|---|
| X/PS | S | S | S | S |
| C    | C | C | C | S |

\*続操作で準備される。図16から分るように、開始材料を選択すること、及び混合物が相分離の中に入った後マトリックスの凝固前に混合物を操作することにより、微小滴の成長速度を制御することができるこを発見した。開始材料、すなわち液晶及び樹脂（ポリマー）は、ポリマーの中への液晶の溶解度に影響を与え、均質溶液の組成物並びに相分離が生ずる点及びそれが進む速度を決定する。開始材料の相対的な濃度もまた、相分離速度に影響を与える。硬度（cure）温度の変化は溶解度、重合速度及び液晶がポリマーから微小滴の中への拡散する速度を変化させる。液晶の熱可塑性溶液の冷却速度は、微小滴の速度に影響を与える。

【0113】熱可塑性樹脂のような熱可塑性剤は可逆的に、いろいろな温度で溶け、いろいろに制御される速度で固体状態へと冷える。液晶や熱可塑性剤の均質溶液を冷却することにより、液晶やポリマーが不混和となる温度となる時に、相分離が生ずる。この温度は、ポリマーの平均分子量や液晶の濃度に関連する。図17に最も良く示されているように、温度の緩やかな減少は、分子がそれぞれの沈殿の場所に拡散するための時間を与え、より大きな微小滴を形成する。図17のデータは、例31及び32から得られた。冷却時間が速いと、微小滴が成長時間をもたないよう、熱平衡状態に達する前にマトリックスを凝固し、多量の液晶分子を固体のマトリックスの中にトラップする。熱可塑性剤の冷却速度は、熱硬化性ポリマーの硬化又は重合の温度と同様の役割を果たす。

【0114】いろいろな速度で硬化する、熱硬化性ポリマーはマグニチュード2のオーダ以上だけ異なる微小滴を産することができる。表VIは2つのエポキシ樹脂におけるこの効果を要約する。

表VI

エノールAとエピクロロヒドリンの等モル混合物であった。B部分は、脂肪ポリアミン硬化剤であった。液晶は、（イー・エム・インダストリーズのE-8として入手できる）以下の物質で構成される混合物であった（重量による）：4'ーn-ベンチル-4'ーシアノビフェニル（5CB）、43重量%；4'ーn-プロポキシ-4-シアノビフェニル（30CB）、17重量%；4'ーn-ペントキシ-4-シアノビフェニル（50CB）13重量%；4'ーn-オクチロキシ-4-シアノビフェニル（80CB）17重量%及び4'ーn-ベンチル-4-シアノターフェニル（5CT）10重量%。

【0116】エポキシ樹脂のA部分及びB部分並びに液晶が、33 1/3%のA部分、33 1/3%のB部分及び33 1/3

%の液晶との処方に従って、体積で等量の割合で混合される3成分は3分間ゆっくりと攪拌して混合され、均質の溶液とした。それからその溶液を1分間遠心分離し、攪拌過程で含有された気泡を除去した。サンプルは、ガラス板上に均一の厚みで未硬化の材料を塗布して作成された。48時間硬化させた後、約200ミクロン膜厚のサンプルは、純白の不透明な構造となった（不透明状態）。膜厚10ミクロンから200ミクロンの間のサンプルは、白色の外観を呈するが、不透明度は小さくなつた。膜をガラス板表面よりはがすと、固体状の可撓性物質となつた。これらの膜を、80°C近傍のネマチック－アイソトロピック位相変化温度まで熱したところ、それらは突然澄んだ又は透明なものとなつた（不透明状態）。膜は80°C以上では透明なままであり、80°C以下に冷却されると不透明状態に戻つた。不透明状態と透明状態との間のコントラストは、膜厚に依存していた。200±100ミクロンの厚さが、透明不透明状態間の高い可視的コントラストを示した。膜の透明不透明状態によって示されたネマチック－アイソトロピック変移温度は、エポキシ樹脂中に混入される前の液晶のネマチック－アイソトロピック変移温度に極めて近いものであつた。

#### 【0117】例2（参考）

例1に述べられたものと同じ物質を用いた電気感応装置が作成された。本実施例においては、遠心分離後の例1の未硬化の混合物が、その混合物に接する表面上にインジウム・オキサイドの導電性のコーティングを有する2枚のガラス板にはさみ込まれた。絶縁スペーサ（テフロン・テープ）が膜厚を約75ミクロンにする為にガラス板間に使用された。膜は、24時間の硬化過程の後、純白不透明な組織（不透明状態）を有するに至つた。交流100ボルトの電圧が、ガラス板の導電性表面に印加されると、当該物質は透明に変つた（透明状態）。10ミクロン以下の膜厚では、透明不透明状態間の視覚的コントラストは小さなものとなり、また、スイッチング電圧はより小さなものを必要とした。ディスプレー上に暗い、又は反射性のバックグラウンドをつけると、オン－オフによる視覚上のコントラストが改善されることが判つた。

【0118】2平方センチメートルの面積のサンプルに100ボルトの電圧を印加すると、透明状態で $5 \times 10^{-8}$ アンペアを生じ、 $5 \times 10^{-6}$ ワットの出力を生ずることが観察された。

#### 例3（参考）

不透明状態では不透明青色であり、かつ透明状態では透明となる電気感応性のゲスト・ホスト装置が、液晶混合物に青色染料を加えることにより作成された。青色染料は、1-(p-n-ブチルフェニルアミノ)-4-ヒドロキシアントラキノンであった。それは、青色染料1.

5重量パーセントと液晶98.5重量パーセントの割合

により、例1の液晶混合物に添加された。この混合物は、それから、例1のエポキシ樹脂のA部分及びB部分と、（体積比で）A部分33 1/3%、B部分33 1/3%、青色染料及び液晶33 1/3%の割合で混合された。例2と同じ様に、その物質は導電性表面コーティングされた2枚のガラス板の間で硬化させられた。本例では、透明不透明状態間のより高い視覚的コントラストが、より薄い膜厚で得られた。従つて低い電圧が導電性表面に印加された。約10ミクロンの厚さのディスプレーが、25ボルトの電圧の印加で透明状態になることが判明した。

#### 【0119】例4（参考）

温度感応フィルムが、例1の液晶混合物、並びに、ビスフェノールA樹脂（A部分）及び脂肪族の硬化剤（B部分）からなる2成分速硬化性エポキシ樹脂（商品名EPO-TEK 302）とを用いて作成された。エポキシ樹脂及び液晶は、（体積比）でA部分25%、B部分25%及び液晶50%の割合で混合された。用いられたフィルム作成方法は例1のものと同じであった。2日間の硬化時間の後、フィルムは、液晶のアイソトロピック－ネマチック変移温度（80°C）以下の温度では白色不透明組織を有し、当該温度より上では透明であった。

#### 【0120】例5（参考）

偏光特性を有する物理的圧力及び温度感応物質が、4'-オクチル-4-シアノビフェニル（イー・エム・インダストリーズのK-24として入手できる）を2成分エポキシ樹脂と（体積比で）、A部分33 1/3%、B部分33 1/3%及び液晶33 1/3%の割合で混合し、当該液晶を混入させることにより、作成された。エポキシ樹脂は、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの等モル混合物（A部分）及びイタリア、ミラノのボスティック支部から購入された脂肪ポリアミド硬化剤とから成っていた。

2つのサンプルが用意され、一方は液晶としてK-24を用い、他方は（体積比で）75%のK-24と25%のアニシリデン-*P*-ブチルアニリンの混合物を用いた。混合物の攪拌方法は、例1と同一のものであった。約50ミクロン厚のフィルムが、混合物を顕微鏡ガラス板とプラスチック・カバー板の間で硬化されることにより作成された。混合物を硬化させると、プラスチックカバーは簡単に除去でき、フィルムを簡単にガラス基板からはがすことが出来た。均一にフラットで、つやのある、可撓性の物質で、室温で不透明なものが得られた。

【0121】このフィルムを一方向に引き伸ばすと、それはより透明になった。引き伸ばしたフィルムを透過した光は、引き伸ばし方向に直角の方向に直線偏光されることが観察された。液晶がアイソトロピック相になる温度までその物質を加熱すると、物質は透明となり、自由状態では、又引き伸ばされた状態でも偏光は観察されなかつた。引き伸ばす代りに、剪断的な单一方向の圧を加えると、同様の偏光効果が生じた。

#### 【0122】例6（参考）

偏光特性を有する電気的感応性のセルが、以下の物質を以下の順に混合して作成された。エポキシB部分、32.5% (重量比)；ネマチック液晶33.5%；スペーサ物質、0.7%；エポキシA部分、33.3%。エポキシは例5で述べられているものと同じであった。ネマチック液晶（イー・エム・インダストリーズのE-7として入手できる）は、（重量比で）4'-n-ペニチル-4-シアノービフェニル（5CB）、51%；4'-n-ヘプチル-4-シアノービフェニル（7CB）、21%；4'-n-オクトキシ-4-シアノービフェニル、16%；及び4'-n-ペニチル-4-シアノーターフェニル、12%の混合物であった。スペーサ物質は、粒子サイズ26μmの粉末であった（アトマージック・ケミカルズ・コーポレイションから、Alufrit PS-26として供されている）。液晶及びエポキシがまだ硬化せず、液状である間に、電圧を印加しうる透明の導電性のコーティングを施した2枚のガラス板の間に置かれた。それからその物質は、-24°Cで5日間をかけて硬化させられた。ついで室温に迄温めると、ガラス板とエポキシ樹脂マトリックスの膨張係数のちがいから、マトリックスとマトリックス中に混入せられた液晶の微粒子は、ひずませられ、その為、その物質を透過する光は、直交偏光レンズを通して見ると消光することから直線偏光されていることが明らかとなった。それから、交流30ボルトの電圧が導電性コーティングに印加されると、放射光がほんのわずかに偏光される状態にスイッチされた。

#### 【0123】例7 (参考)

電気感応性セルが、2枚の透明な導電性裏面に引き伸ばされ、かつ、はさまれた可撓性のエポキシ樹脂-液晶のシートから作成された。可撓性エポキシ樹脂-液晶シートは、まず、液晶をエポキシB部分と混合し、ついでA部分を1:1:1の比で加えることにより作成される。液晶は例4で用いられたものと同じである。A部分はビスフェノールAとエピクロルヒドリンの等モル混合物であり、B部分は、化学的硬化剤であった（双方ともイタリア、ミラノのボスティック支部から入手できる）。エポキシ樹脂-液晶混合物は、約50μm離間して配された2枚のプレキシガラス・シートの間で硬化させられた。1日間硬化させられた後、結果として生じた不透明白色可撓性シートがプレキシガラスから除去された。シートは約5%から10%一方向へ引き伸ばされ、2枚のガラススライドの間にはさまれた。いずれのスライドも片側に透明な導電性コーティングが施されている。そのサンドイッチは、導電性コーティングが引き伸ばされたシートに面するように作られている。直線偏光フィルムが、放射光を最大に消光するようにサンドイッチされ引き伸ばされたシートに位置決めされ、それからそのサンドイッチに付着させられた。

【0124】もう1つのセルが、上述のように、但し、

不透明白色可撓性シートが導電性ガラススライドにはさまれる前に引き伸ばされることなく、作成された。200ボルトの電圧が、引き伸ばされた方のセルに印加された時、透明不透明状態間の反応時間は1ミリセカンドのオーダーであった。引き伸ばされていない方のセルは25~40ミリセカンドの反応をした。

#### 【0125】例8 (参考)

エポキシ-液晶構成を紫外線によって硬化させることにより、固体状可撓性エポキシマトリックスに液晶を混在させた。エポキシ構成は、3.8gの樹脂（シェル商標E P O N樹脂828）と、紫外線で活性化された0.4gのエポキシ硬化剤（3M商標F C-508）と、0.9gのトリメチレン・グリコールの混合物であった。液晶は例6で述べられているものと同じであった。溶液がまず最初に0.3gのエポキシ構成と、0.1gの液晶とを混合して作成された。それからその溶液が紫外線ランプの下で30分間硬化させられた。硬化させられた物質は白色不透明を呈したが、加熱されるとネマチック液晶のアイソトロピック変移温度で透明に変化し、それにより、温度感応ライトスイッチとして働いた。可撓性固体状不透明の混合物質は、また引き伸ばしによっていくらかは透明となった。引き伸ばされた物質を透過した光は、直線偏光されていることが観察されており、直交偏光子が引き伸ばされた物質の前方又は後方に置かれた場合には消光するであろう。物質が偏光効果を示す為には、元の長さの5~10%引き伸ばされれば足りる。少し加圧したり、また他の物理的なひずみを加えることによっても、また偏光効果を示した。直交偏光子を通して見ると、その物質は機械的力感応ライトスイッチとして働いた。

#### 【0126】例9 (参考)

散乱偏光子が、例7に述べられているのと同じ液晶及びボスティックA部分B部分（ボスティック・エス・ピー・エー、ミラノ、イタリア）を用いて作成された。ボスティックB部分及びA部分の比は、1:0.94であった。A部分、B部分及び液晶の混合物が、33重量%のE-7を使って作成された。0.1重量%のスペーサ物質が、その混合物に添加された。スペーサ物質は粒子サイズ26μmの粉末であった（アトマージック・ケミカルズ・コーポレイションにより、Alufrit PS-26として供給されている）。混合物は攪拌され、均質な気泡を含まない溶液とする為に数回遠心分離され、種々の成分を混合した10分後2枚の導電性ガラス板の間にサンドイッチされた。その結果生じた26μmのフィルムは、フィルムの平面を含む方向（以後、硬化方向と呼ぶ）に印加された47キロガウスの磁界中に置かれ、15°Cで41時間放置された。磁界からとり出され、室温まで冷却した後、結果として生じた固体フィルムは、その偏光が硬化方向と並行である線型吸収偏光フィルターで見た場合に不透明であることが観察された。フィルタ

一の偏光が硬化方向に対して  $90^\circ$  回転させられると、フィルムは透明となった。

【0127】フィルムの偏光特性が、通常の入射角で、強光度光源からの偏光を用いて、さらに計測された。ビームが硬化方向に対して直角に偏光された時の放射光強度と、ビームが硬化方向に対して並行に偏光された時の放射光強度の比は、3.0と計測された。フィルムに正の方向に磁界を印加すると、当該物質は非偏光状態（放射）に転じた。反応時間は0.3ミリ秒以下であった。フィルムが偏光状態に戻るのに要する時間は3.0ミリ秒以下であった。フィルムによって放射される光の強度は、非偏光状態から偏光状態にスイッチされると、減少した。この減少は、硬化方向に入射光が偏光されている場合には、強度において2オーダーであったが、硬化方向に直角の方向に入射光が偏光されている時は、約3倍程度にすぎなかった。

#### 【0128】例10（参考）

例1のものと類似した偏光子が作成されたが、但し、6.7%のE-20（43.96%の4'-n-ペンチル-4'-シアノビフェニル；40.78%の4'-n-ヘプチル-4'-シアノビフェニル；9.22%の4'-n-オクチロキシ-4-シアノビフェニル；6.05%の4'-n-ペンチル-4-シアノターフェニル；ビーディー・エイチ・ケミカルズ・リミテッド）及び3.3%の10CB（4'-メトキシ-4-シアノビフェニル）の混合物がメトキシの位置で重水素化されたものがE-7の代わりに使われた。このフィルムは例1のものと同様の偏光特性を示した。同じ構造のバルクサンプルが、例1と同じ条件下で、NMR（核磁気共鳴）のガラスチューブ中で硬化させられた。このサンプルの重水素核磁気共鳴のスペクトルが、10°Cから45°Cの間の温度で、硬化方向に平行の固定磁界が印加された場合と、垂直に印加された場合の双方について、採取された。重水素スペクトルのパターンは、液晶分子が、平均的に、長い分子軸が硬化中磁界に並行に列びたがるということを示していた。

#### 【0129】例11（参考）

例9のものと同じ構成で2枚のフィルムが作成され、電界中で、9°Cの温度で4.3時間硬化させられた。硬化過程中、1キロヘルツの振動数の100ボルト交流電圧が、一方のフィルムの表面上の透明の電導体に印加された。他方のフィルムは、印加電界なしに硬化させられた。硬化過程のうち、フィルムは、その光学特性を検査された。室温で、電界中で硬化させられたフィルムは、電界なしに硬化させられたフィルムよりも、より透明であった。これは、硬化中に交流電界を印加すると、硬化媒体中の微粒子が、その光学軸の方向に固定されることを、示していた。

#### 【0130】例12（本発明例）

散乱偏光子が、液晶としてE-7を、ポリウレタンとし

て Cornthane Tu 50A、A部分B部分（コナップ・インク、バッファロー、ニューヨーク）を使用して作成された。A部分は、過剰のトルエン・ジイソシアネートとポリエーテル・グリコールの反応から作られたプレポリマーであり、B部分は4-4'一メチレンビスイソオルトクロロアニリンと種々のポリオールズの混合物である。A部分とB部分はそれぞれ1:0.94の比で混合された。3.5%のE-7と6.5%のA部分及びB部分の混合物が作成された。これに、例9の2.6μmのAlufritスペーサが添加された。サンプルは気泡を除く為に遠心分離にかけられた。2.6μmのフィルムが導電性のガラス板の間に混合物をはさむ形で作成された。結果として生じたサンドイッチは6.5°Cで一晩硬化させられた。硬化すると、微粒子は、室温で不透明かつ散乱性の装置となった。フィルムに少しひずみを加えると、フィルム透過光に偏光が生じた。線型吸収偏光フィルターで見ると、装置は、フィルターの偏光方向と加えられたひずみの方向とが並行の時は、不透明となった。その方向が直角の時は透明であった。装置は電気的にスイッチすることができる。完全に散乱から透明状態にスイッチする為には、2.6μm厚のフィルムを通して約2.6ボルトが印加されねばならない。応力を受けている時でも、放置されている時でも、電界を印加して装置が反応するのに約4ミリ秒であった。装置の緩和時間は、応力に大きく依存している。ひずみを与えられている装置は約5ミリ秒で緩和したが、ひずみをうけていない装置は緩和するのに1.8ミリ秒を要した。

#### 【0131】例13（参考）

スイッチ可能な光散乱フィルムが、液晶を含有するバルク剤と、ヘキシルアミンと共に硬化させたEPOON 828の溶液から、溶媒蒸着によって作成された。4グラムのEPOON 828が1.124グラムのヘキシルアミン（HA）と混合された（重量比1:1）。1.179グラムのEPOONとHAの混合物が、0.595グラムの液晶E-7に加えられた。混合物は6.5°Cで一晩硬化させられ、後、室温まで冷却された。硬化混合物の0.0188グラムのスラグが、1.925グラムのアセトンと混合された。結果生ずる溶液は、E-7とアセトンとの非混和性のゆえに濁っていた。その後、0.206グラムのメタノールが加えられ、溶液は透明となった。溶液は5時間攪拌され、その後なんの不溶物質もなく透明となった。溶液が導電性のガラス基板上に注がれ、3分間乾燥させられた。結果生じた乾燥フィルムは、光散乱性の不透明なものであった。

【0132】スイッチ可能なセルが、2.6μmのスペーサをフィルムの上に置いて、それから、サンドイッチするようにスペーサの上に2枚目の導電性面をしめつけ作成された。生じたサンドイッチを8.5°Cで5分間、第2の導電性面がしめつけられてスペーサに接触するまで加熱され、その後、室温まで冷却された。2.6μm厚の

フィルムは光を散乱し、不透明であった。30ボルトの電圧を印加すると、フィルムは透明状態にスイッチした。

**【0133】例14 (本発明例)**

光散乱セルが、透明のポリマー・ポリアセチル・ビーズ（アルドリッジ・ケミカルズ）を10ミリリットルガラスビン中で200℃に熱し、それから例8と同じく液晶E-7を、ポリマー対液晶2:1重量比で加えることによって作成された。混合物は攪拌され、室温にまで冷却された。冷却されたものは、白色不透明であった。2つのセルが、バルク物質から20ミリグラムのスラグを切り、各スラグを10μmスペーサと伴に導電性プレートの間に置いて作成された。プレートはしめつけられ、物質が透明になる迄200℃のホットプレート上に置かれた。一方のセルはそれから急速に3℃迄冷却された。他方のセルは、スイッチを切ったホットプレート上で一晩ゆっくりと冷却された。急速冷却されたセルは、ゆっくり冷却されたセルに比し不透明度が低く、青味がかった色を呈していた。青味がかった色は、大層小さな微粒子サイズを示していた。このセルは100ボルト電流が透明状態にスイッチされた。ゆっくり冷却されたセルは、50ボルト電流で透明状態にスイッチされた。

**【0134】例15 (本発明例)**

透明なポリスチレンの塊りから0.292グラムのポリスチレンを削り取り、例13と同様に0.143グラムのE-7とともにmlバイアル内に入れた。バイアルを170℃のオープン内に15分間置いた。ポリスチレンは溶融しなかったが、アイソトロピック状態の液晶はポリスチレン内に吸収されたように見えた。バイアルを室温に冷却し、材料を取り出し、カミソリで半分に切断した。約7mm厚の表面層は、不透明で散乱性であると観測された。その層を18mmスペーサを有するパターン電極ガラススライド上に削り出し、第2のガラススライドを被せ、クランプして、例8におけるようなサンドイッチを作った。サンドイッチを170℃に戻して、削り出した層が流れ膜を形成しクランプされた両ガラススライドがスペーサに接触するまで、サンドイッチを加熱する。次に室温に冷却する。室温において、光散乱性不透明膜は、70ボルトで透明状態にスイッチすることが観察された。

**【0135】例16 (参考)**

1.850gのEPON828を0.715gのヘキシルアミン（1当量のEPON対1.374当量のヘキシルアミン）に混合することによって、樹脂を調整する。この混合物を65℃の10mlバイアル内で3日間かけて、大量に硬化させた。室温において、この硬化材料は硬い固体であった。50℃に加熱しても変形は困難であった。硬化材料を130℃に10分間加熱したら、流動性の粘性液体になった。例8と同様な液晶E-7をアイソトロピック遷移温度以上の130℃に加熱して、上記粘

性液体硬化材料に混合した。この高温混合物の数分の1をガラススライド間にサンドイッチし、室温に冷却した。他の数分の1をガラススライド間にサンドイッチし、フリーザーで0℃に急速冷却した。室温に冷却したスライドは、不透明で光散乱性であった。0℃に冷却したスライドは、透明で透過性であった。両スライドを320倍の顕微鏡で検査した。室温に冷却した膜は、ミクロンサイズのマイクロドロップレット（約0.7~1.5ミクロン）の液晶を含んでいた。0℃に冷却した膜は、マイクロドロップレットを含んでいなかった。

**【0136】例17 (参考)**

1当量のEPON828を1当量のヘキシルアミンに完全に混合することにより、未硬化樹脂とバインダーとの混合物を調整した。この未硬化樹脂とバインダーとの混合物に液晶E-7を添加して、重量比30%の溶液を生成した。この混合物を10mlバイアル内に密封し、65℃で1夜かけて大量に硬化させた。結果としての材料は、非弾性であり、室温において乳白色（散乱性）外観を呈していた。

**【0137】**この材料を、バイアル内で温め、5分間約100℃に維持することによって流動性状態へと軟化させた。この材料の数分の1を、26μm×26μmのガラススペーサーで隔離したガラススライド間に注入して膜を形成した。ガラススライドに導通電極を所定のパターンに配置して、文字“0”を形成した。膜のミクロン厚さあたり3ボルトの電界（約80ボルトの電圧）をかけた。次に膜を室温に冷却して、電界を維持したままで再硬化させた。電界を除去すると、不透明で散乱性の領域に包囲された、透明の“0”パターンの像が膜上に表われた。“0”パターンは2日間透明のままであり、2時間は減衰傾向を示さなかった。完全に減衰して不透明になるまで、7日間かかった。

**【0138】例18 (参考)**

例17と同様に、バルク材料を調整し硬化させた。1立方センチメートルの硬化材のスラグをカミソリを用いてバルクから切断し、例1におけるような26μmガラススペーサーを有するパターン電極付きガラススライドに位置した。第2の電極付きガラススライドをスラグ上に位置し、所定位置に固定し、サンドイッチを形成した。

サンドイッチをホットエアブロワーで加熱した。スラグは流動的になり膜を形成し、ガラススライドがスペーサーに接触した。約70ボルトの電場を膜に印加し、膜を室温に冷却し再硬化した、結果たる膜は、例17に記載した膜と同様な振舞いをした。

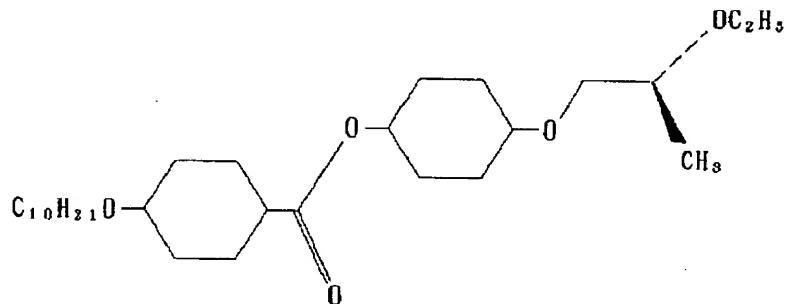
**【0139】例19 (参考)**

例17の膜（“0”パターンの像を有する）を約100℃のオープン内で2分間温めた。電場の非存在下で膜を室温に冷却したら、不透明になった。例17の方法による記憶の刷り込みおよびそれに続く100℃への加熱と電界無し冷却とによるイメージの消去のサイクルを7日

間にわたって連続10回反復したが、明らかな有害効果は得られなかった。

例20(参考)

“0”パターンのイメージを有する例17の膜を、オーブン内で約100°Cに加熱して、イメージを消去した。その後膜に約70ボルトの電圧を印加して新たな“0”パターンを刷り込み、室温に冷却した。膜は、不透明の光散乱性領域に包囲された零の透明イメージを示した。パターン電極を取り外して、膜を0°Cのフリーザーに位置した。不透明領域内に零パターンが透明のまま残り、3\*10



**【0142】**混合物を65°Cで4日間大量に硬化させた。混合物を26μmスペーサーを有する26μm間隔のガラススライド間に位置して、温めて軟化させて流动可能な粘性流体にし、次に室温に冷却することにより、ガラススライド間の膜を調整した。結果たる膜は、不透明で光散乱性であった。

例22(参考)

2.893gのEPON(1.61×10<sup>-2</sup>当量)を0.812gのヘキシルアミン(1.61×10<sup>-2</sup>当量)と混合し、0.327gの部分を取り出してそれを0.170gの液晶M-24と混合することにより光散乱膜を調整した。この混合物を65°Cで1夜かけて大量に硬化し、例18におけるように26μmセルを調整した。結果たるセルは、不透明で散乱性であった。1000ボルトの適用によって透明状態にスイッチし、電圧除去後も透明状態が残存した。次にセルをホットエアガンによって加熱し、室温に冷却して、不透明状態に戻した。同一のセルを透明状態へと再加熱し、400ボルトの存在下で再冷却した。室温において、セルは透明であり、数時間電圧無しでも透明のままであった。

**【0143】例23(本発明例)**

ポリ(ビニル・ホルマール)(米国ウイスコンシン州MilwaukeeにあるAldrich Chemical Company, Inc.社から入手可能)と液晶E-7とクロロホルムを重量比1:1.5:5.0で混合して、攪拌し、透明なホモジニアス溶液を生成した。溶液をガラスプレート上に注ぎ、クロロホルムを蒸発させて、不透明な固体液晶プラスチック材料を形成した。材料をホットステージ上で加熱して、軟化させ、透明導通電極付きのガラススライド間にサンドイッチし、緩やかな速度で室温に戻し、不透明散乱セルを形成した。セルを1枚のティッシュペーパー(米

\*0日間減衰傾向を示した。

【0140】例21(参考)

重量比20%の強誘電性液晶W-7(米国コロラド州BoulderにあるDisplaytech社から入手可能。以下の構造式を示す)を重量比80%の当量EPON828/ヘキシルアミン樹脂と混合することによって、光散乱膜を調整した。

【0141】

【化1】

20 国ジョージア州RoswellのKimberly-Clark Corp.社のKIMWIPESで包んで断熱し、室温の2つのアルミニウムブロックの間に位置することにより、緩やかな冷却速度を達成した。

**【0144】**セルをフォトディテクター付きのショットトレーザービーム内に位置することにより膜の透明度を測定した。50ボルトを印加して透明な透過状態にスイッチし、透過光の量を測定し、ガラススライドのみを透過した光の量と比較した。ポリ(ビニル・ホルマール)セルは、96%の透過係数をもたらした。オン状態からオフ状態へのスイッチング時間は、フォトディテクターによって、室温において1.0ミリ秒以下であると記録された。

**【0145】例24(本発明例)**

ポリ(メチル・メタアクリル酸塩(methacrylate))と液晶E-7とアセトンとを重量比1:1.5:5.0で混合し、例23におけるような不透明セルを形成した。透過係数は90%より大きく、スイッチング時間は室温において約2.0ミリ秒であると記録された。

**【0146】例25(本発明例)**

40 例23におけるようなポリ(ビニル・ホルマール)を液晶E-20, E-31およびE-40とともに製作した(シアノビフェニルとエステルの混合物の専売品は全て、EM Chemicals社から入手可能である)。例13と実質的に同様なスイッチング時間および透過性が記録された。

**【0147】例26(本発明例)**

ポリ(ビニル・ホルマール)(Aldrich社)と液晶E-20とクロロホルムとを重量比1.0:1.5:5.0で混合し、透明なホモジニアス溶液を生成した。溶媒を蒸発させて、バルクの不透明材料をもたらした。材料を

3つに分け、それらを透過性の導通電極を有する3組のガラススライド間にそれぞれ位置した。スライドをホットステージ上で加熱し、材料を軟化し、スライド間で流動性にした。次に冷却して、例23におけるような不透明の散乱性セルを形成した。セルの厚さは、不透明性から散乱性へと各セルをスイッチするのに要する電圧量によって測定した。3つのセルは、それぞれ400ボルト、200ボルトおよび80ボルトのスイッチング電圧閾値を示した。そのスイッチング電圧閾値において、各セルは1.0ミリ秒以内に透過性になる。電圧を除去しても、セルは透過性のままであった。2つの厚いセル(400ボルトおよび200ボルト)は約1分間透過性を保ち、その後不透明状態に変わった。薄いセル(80ボルト)は、数秒間透明を保った。3つのセルが不透明状態に戻った後に、それぞれの閾値電圧を印加して再び透明にスイッチさせ、短絡した。セルの短絡によって、各セルは1.0ミリ秒以内に不透明状態にスイッチされた。

【0148】例27(本発明例)

ポリ(メチル・メタアクリル酸塩)(Aldrich社)と液晶E7とトリクロロメタンとを1:2:5の比率で混合し、ホモジニアス溶液を形成した。次に溶媒を蒸発させ、例23におけるようなセルを形成した。しかし、透\*

\*過性導通電極が、英数字用にパターン化されている点が異なる。セルに200ボルトの電圧を印加することによって、膜が不透明から透明英数字(不透明領域に囲まれた)へとスイッチする。電圧除去後に、英数字イメージが約10秒間残った。

【0149】例28(本発明例)

ポリ(メチル・メタクリレート)と液晶E20とトリクロロメタンとを1:2:5の比率で混合した。この結果の材料で製造したセルは、例27におけるように、約10秒間英数字のイメージを保った。

例29(本発明例)

ポリ(ビニル・ブチラール)(Aldrich社)と液晶E7とを重量比1:2で混合した。混合物を約150°Cに加熱して、透明なホモジニアス溶液を形成した。溶液を、透過性電極付きガラススライド間に詰め込み、例23におけるような緩やかな速度で室温に冷却した。膜の透過度は約90%であり、スイッチング時間は約5秒間であった。

【0150】例30(本発明例)

例23の方法に従い、約1部のポリマー対約5部の溶媒という比率の以下の溶液を用いて、上記の表IAおよびIBで参照した電子光学セルを作成した。

| ポリマー                          | 溶液         |
|-------------------------------|------------|
| ポリ(ビニル・アセテート)                 | アセトン       |
| ポリ(ビニル・ホルマール)                 | クロロホルム     |
| ポリカーボネート                      | クロロホルム     |
| ポリ(ビニル・ブチラール)                 | アセトン       |
| ポリ(ビニル・メチル・ケトン)               | クロロホルム     |
| ポリ(メチル・アクリル酸塩)                | トルエン       |
| ポリ(シクロヘキシル・メタアクリル酸塩)          | メチレン・クロライド |
| ポリ(イソブレン)                     | クロロホルム     |
| ポリ(エチレン・メタアクリル酸塩)<br>(高いM.W.) | アセトン       |
| ポリ(イソブチル・メタアクリル酸塩)            | アセトン       |
| ポリ(メチル・メタアクリル酸塩)              | アセトン       |

例31(参考)

熱可塑性液晶溶液の差冷却によるマイクロドロップレット成長速度制御を、変性したエポキシ液晶セルを調整することによって測定した。1当量のEPON828(米国コネチカット州のMiller-Stephenson Company社から入手)を1当量のヘキシルアミンおよび液晶E7と混合して、重量比60:40の比率のプラスチック対液晶を生成した。混合物を65°Cに1夜かけて大量に硬化して、固体白色材料を生成した。バルク調整物からスラグ※

※を切断し、透過性導通電極を有し26μmだけ離れたガラススライドの間に位置した。スライドを80°Cのマイクロスコープホットステージ(Mettler EP5)上に位置してクランプし、材料を流動化してスライドをスペーサーに接触させた。80°Cにおいて、結果たるセルは透明で透過性だった。ホットステージをプログラム可能にして、冷却速度を制御した。同じセルを80°Cに加熱して種々な速度で冷却した結果を表VIIにまとめた。

【0151】

表VII

| 冷却速度(°C/分) | 平均マイクロドロップレット直径(μm) |
|------------|---------------------|
| 0.2        | 8                   |
| 1.0        | 3.9                 |

2. 0

4. 0

2. 8

2. 5

表VIIに示すように、遅い冷却速度は、非常に大きいマイクロドロップレットをもたらした。これは、光の長い波長を変調するのに有用である。一方、高速冷却は、短波長変調に有用な小さいマイクロドロップレットをもたらした。

## 【0152】例32(参考)

重量比40%の液量を当量比1:1のEPON828と\*

\* t-ブチルアミン(重量比60%)に混合し、60°Cで1夜かけて硬化させることにより、例31におけるようなセルを調整して、変性エポキシ液晶セルを製作した。このセルを種々の速度で反復的に加熱・冷却した。その結果を表VIIIに示す。

## 【0153】

表VIII

| 冷却速度(°C/分) | 平均マイクロドロップレット直径(μm) |
|------------|---------------------|
| 0. 2       | 8                   |
| 1. 0       | 3. 9                |
| 2. 0       | 3. 0                |
| 4. 0       | 2. 6                |

制御しない冷却、すなわちセルをアルミニウムブロック上に位置する冷却によって、光学的顕微鏡(<1 μm)による測定では小さすぎるサイズのマイクロドロップレットをもたらした。

## 【0154】例33(参考)

樹脂-液晶溶液の差硬化温度によるマイクロドロップレット成長速度制御を、エポキシ液晶セルを調整することによって測定した。EPON828, Capure 3-80 ※

※0 (Moiller-Stephenson) および液晶E7を1:1:1の当量比で混合した。混合物を、透過性導通電極を有し26 μmだけ離れた4組のガラススライドの間に位置した。各スライドを温度制御オーブン内に位置し、1夜かけて硬化し、相分離および硬化を完了した。異なる温度でセルを硬化した結果を表IXに示す。

## 【0155】

表IX

| マイクロドロップレット寸法(μm)   | 硬化温度   |        |        |        |      |   |      |   |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|------|---|------|---|
|                     | 70°C   | %      | 60°C   | %      | 50°C | % | 40°C | % |
| <0.1                | 6.1    | —      | —      | —      | —    | — | —    | — |
| 0.1-0.2             | 64.2   | —      | —      | —      | —    | — | —    | — |
| 0.2-0.3             | 21.4   | 10.0   | 0.6    | 0.9    | —    | — | —    | — |
| 0.3-0.5             | 8.3    | 14.9   | 2.9    | 5.1    | —    | — | —    | — |
| 0.5-0.7             | —      | 17.5   | 5.2    | 11.6   | —    | — | —    | — |
| 0.7-0.9             | —      | 18.9   | 13.8   | 19.5   | —    | — | —    | — |
| 0.9-1.1             | —      | 19.6   | 24.2   | 36.0   | —    | — | —    | — |
| 1.1-1.3             | —      | 12.1   | 30.0   | 17.6   | —    | — | —    | — |
| 1.3-1.5             | —      | 6.7    | 17.4   | 8.4    | —    | — | —    | — |
| 1.5-1.7             | —      | 0.3    | 4.7    | 0.9    | —    | — | —    | — |
| 1.7-1.9             | —      | —      | 1.2    | —      | —    | — | —    | — |
| 1.9                 | —      | —      | —      | —      | —    | — | —    | — |
| (範囲内のマイクロドロップレットの%) |        |        |        |        |      |   |      |   |
| 平均直径                | 0.2 μm | 0.8 μm | 1.1 μm | 0.9 μm |      |   |      |   |

表IXに示すように、70°Cの硬化は、樹脂の硬化速度を加速し、小さなマイクロドロップレットをもたらす。

【0156】表IXの結果は、単位正方形面積中のマイクロドロップレットの数を計数し、あるサイズの範囲内のマイクロドロップレットの数を正規化してパーセントを★

★もたらすことにより、計算された。より高い温度での硬化は、核形成位数の数および各セル内のマイクロドロップレットの相対密度に影響を及ぼす。この様子を表Xに示す。

## 【0157】

表X

| 硬化温度 | (μm) <sup>2</sup> あたりのマイクロドロップレットの数 |
|------|-------------------------------------|
|------|-------------------------------------|

49

|      |        |
|------|--------|
| 60°C | 0.0138 |
| 50°C | 0.0154 |
| 40°C | 0.0203 |

50

\*混合物を調整し、60°Cで硬化した。テーブル10は、液晶の相対濃度に対するマイクロドロップレット寸法の範囲を示している。

【0158】

表XI

| 液晶 (%)     | 直徑 (μm)          |
|------------|------------------|
| < 20%      | マイクロドロップレットの形成無し |
| 約 25 ~ 35% | 約 1.30           |
| > 40%      | マイクロドロップレットの集合   |

## 例34 (参考)

相対濃度によるマイクロドロップレット成長速度制御を、例15におけるようなエポキシ液晶セル内で評価した。E7の重量比が約20%から約40%まで変化する\*  
p. a. 1:1部のAおよびBを液晶E7に混合し、重量比が35%:40%の液晶:プラスチックを形成し※

\*た。混合物をガラススライド間に注入し、硬化して、種々の温度で不透明にした。表XIIに、硬化温度に対するマイクロドロップレット直徑範囲(ミクロン)を2種の混合物について示したものである。

【0159】

表XII

|        | 硬化温度    |         |         |         |
|--------|---------|---------|---------|---------|
|        | RT      | 40°C    | 60°C    | 80°C    |
| 35% E7 | 0.6±0.3 | 0.6±0.3 | 0.7±0.4 | 0.5±0.2 |
| 40% E7 | 4.0     | 2.5±1.0 | 1.2±0.3 | 0.8     |

重量比35%のE7が、硬化温度に拘りなく約0.6ミクロンのほぼ同一の直徑のマイクロドロップレットをもたらした。一方、重量比40%のE7が、硬化温度上昇につれ寸法が減少するマイクロドロップレットをもたらした。

★を、例33におけるようなBostikを有するエポキシ液晶セル内で評価した。E7の重量比が約10%から約50%まで変化する混合物を調整し、室温で硬化した。表XIIは、液晶の相対濃度に対するマイクロドロップレット寸法の範囲を示す。

【0161】

例36 (参考)  
相対濃度によるマイクロドロップレット成長速度の制御★

表XIII

| 液晶 (%)  | 直徑 (μm)          |
|---------|------------------|
| < 12    | マイクロドロップレットの形成無し |
| 14 ~ 16 | 0.2              |
| 22 ~ 35 | 0.5              |
| 37 ~ 43 | 1.0              |
| > 44    | マイクロドロップレットの集合   |

## 例37 (参考)

重量比が約14%から約45%まで変化するE7の相対的濃度を用いて、例34におけるようなエポキシ液晶セルを調整した。サンプルを3つに分けて、それぞれ40☆

☆℃、60°Cおよび80°Cで硬化した。結果を表XIV A, B, Cに示す。

【0162】

表XIV A

| 硬化温度 40°C |                  |
|-----------|------------------|
| 液晶 (%)    | 平均直徑 (μm)        |
| < 15      | マイクロドロップレットの形成無し |
| 16 ~ 20   | ~0.2             |

|       |                |
|-------|----------------|
| 24~35 | ~0.5           |
| 36~38 | ~0.1           |
| >38   | マイクロドロップレットの集合 |

表XIV B

| 硬化温度 60°C |                  |
|-----------|------------------|
| <22       | マイクロドロップレットの形成無し |
| 24        | ~0.2             |
| 26~35     | ~0.5             |
| 36~38     | ~0.1             |
| >38       | マイクロドロップレットの集合   |

表XIV C

| 硬化温度 80°C |                  |
|-----------|------------------|
| <28       | マイクロドロップレットの形成無し |
| 32        | ~0.2             |
| 36~38     | ~0.5             |
| 42~47     | ~1.0             |
| >47       | マイクロドロップレットの集合   |

本発明に対する修正や変形が当業者にとって容易になさ  
れ得ることは明白である。本発明の真の範囲は、請求の  
範囲によって限定する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】等方性相にある微小滴をもつ透明シートを示す。

【図2】液状結晶性相にある液晶微小滴をもつ不透明シートを示す。

【図3】透明状態のシートを含む電気的に起動される装置を示す。

【図4】伸長状態にあるシートを示す。

【図5】図5(a)はシート平面の方向に適用された場  
の中で相分離されたシートを示し、図5(b)は図5  
(a)のシートを含む電気的に起動される装置を示す。

【図6】図6(a)はフィルム面に直角な場の中で硬化  
されたシートを示し、図6(b)はフィルム面の方向に  
適用された場の中にある図6(a)のシートを示す。

【図7】図7(a)は応力をかけた状態のシートを示し、  
図7(b)は図7(a)のシートを含み電気的に起動される  
装置を示す。

20 【図8】一部が電気的に作動される電極の間にある熱可  
塑性シートを示す。

【図9】電場を除いた図8のシートを示す。

【図10】不透明なフォーカルコニック構造(focal con  
ic texture) 状態にあるスマートチックA液晶の微小滴を  
含有するシートを示す。

【図11】透明状態にある図10のシートを示す。

【図12】本発明の液晶材料の結晶構造を示す顕微鏡写  
真である。

【図13】図13Aおよび図13Bは液晶微小滴に入射  
30 する光の散乱または視角を略示する。

【図14】液晶とマトリックス生成組成物の二元混合物  
の平衡相グラフを示す。

【図15】液晶とマトリックス生成組成物の三元混合物  
の平衡相グラフを示す。

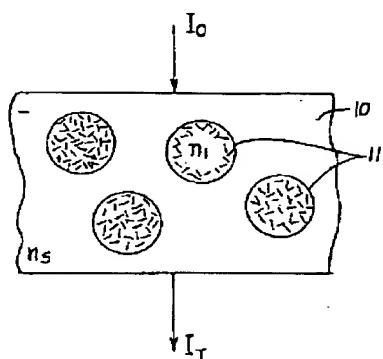
【図16】本発明の材料の製造工程の順序の略示図であ  
る。

【図17】平均滴径(縦軸)と本発明の材料の冷却速度  
(横軸)とのグラフである。

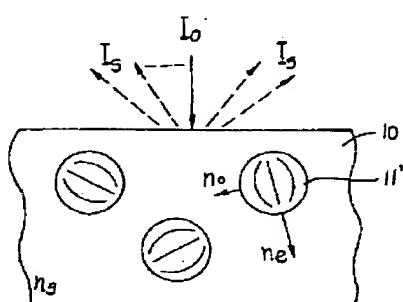
## 【図16】



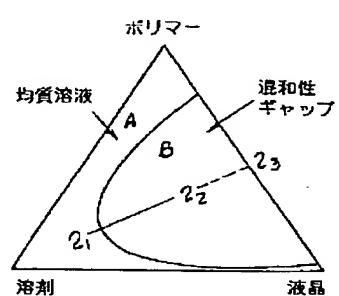
【図1】



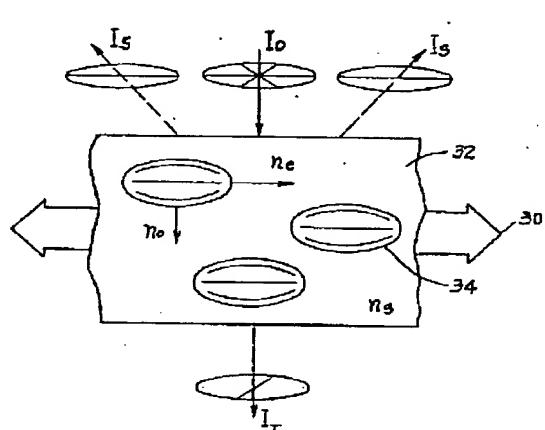
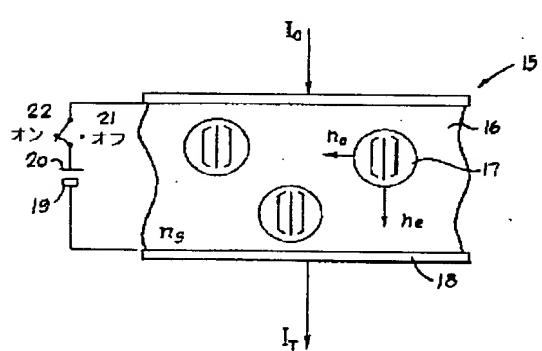
【図2】



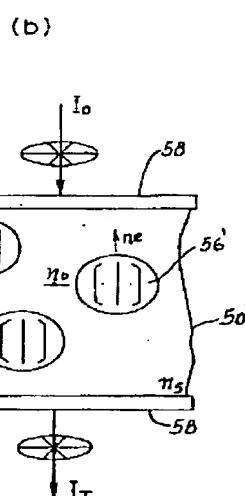
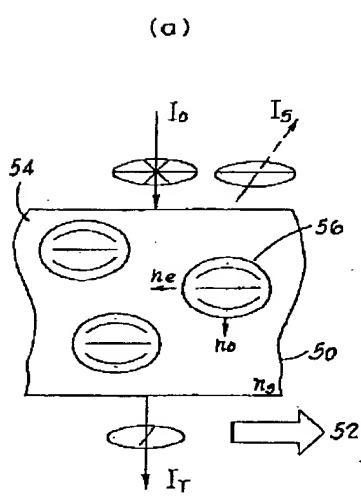
【図15】



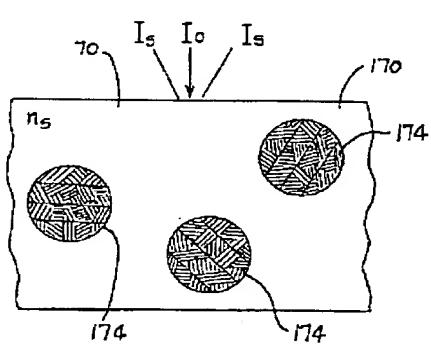
【図3】



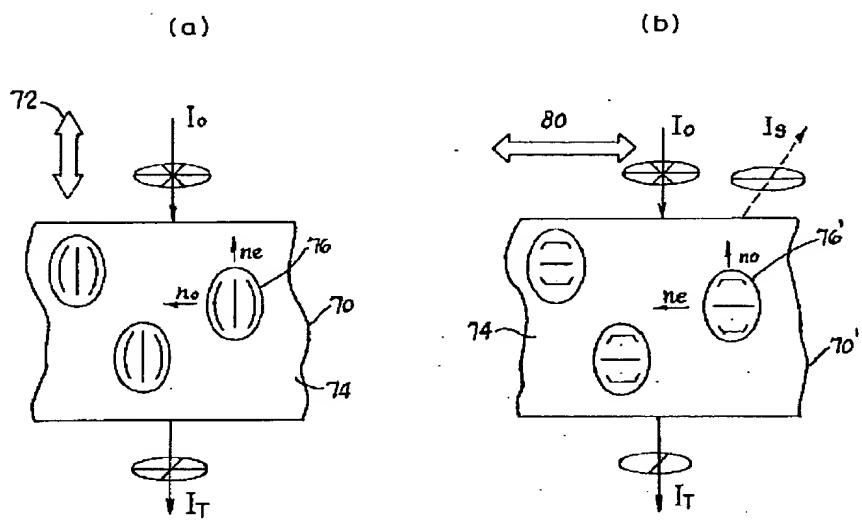
【図5】



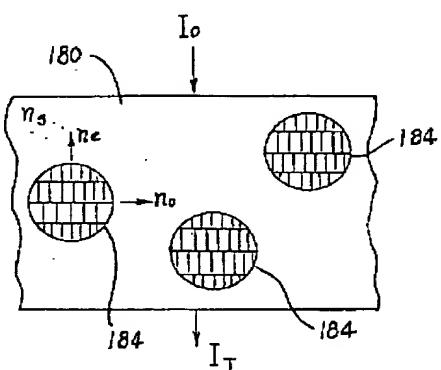
【図10】



【図6】



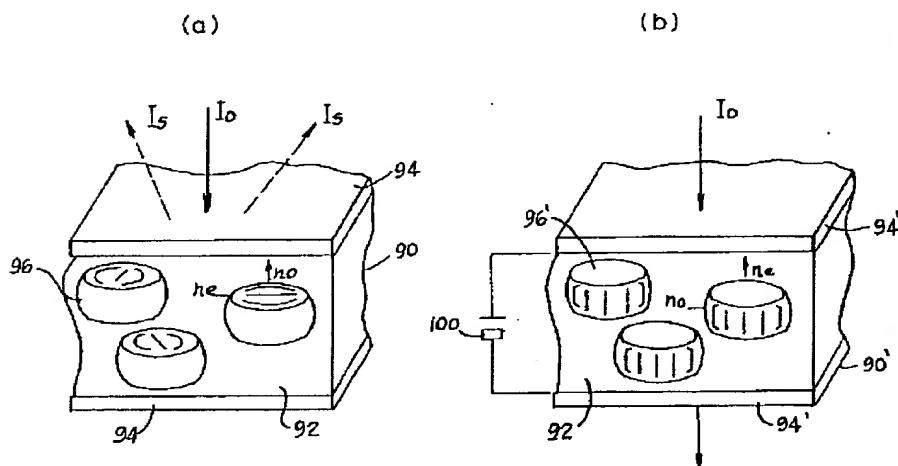
【図11】



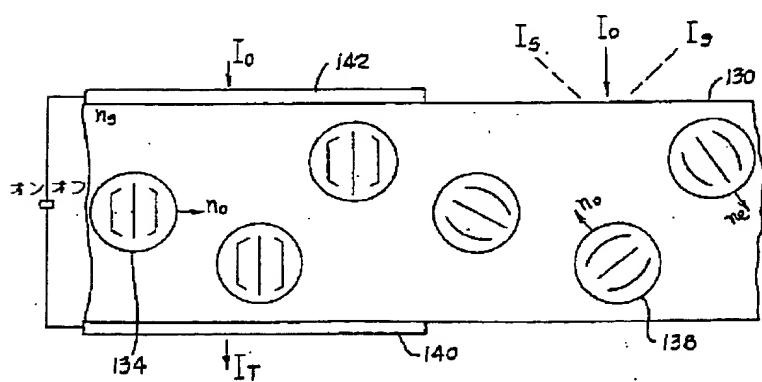
【図12】



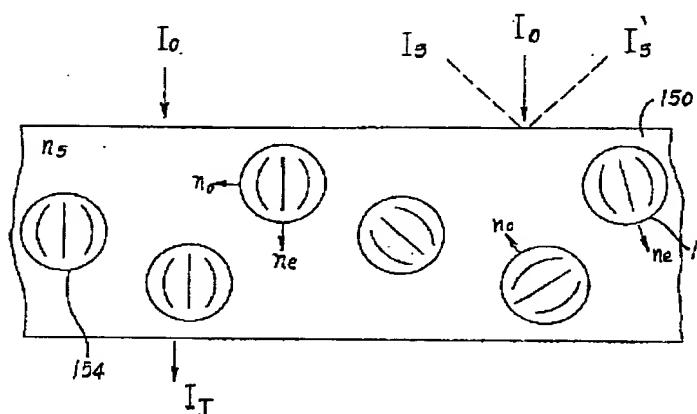
【図7】



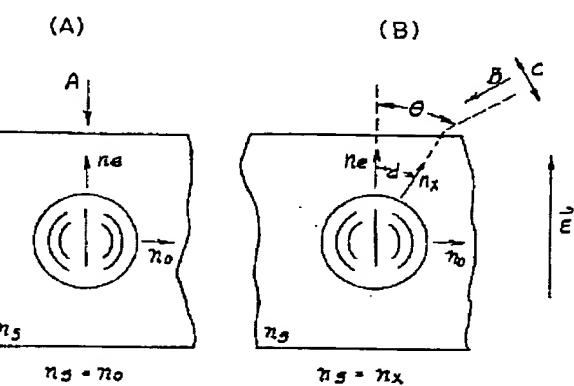
【図8】



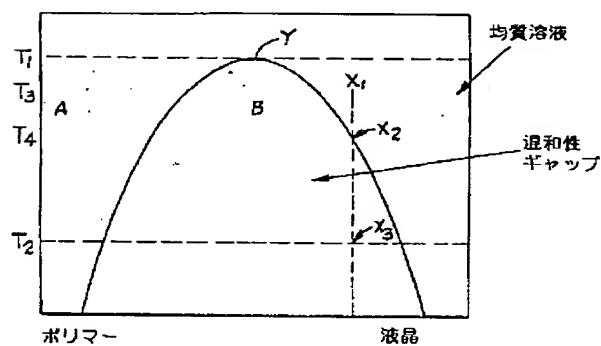
【図9】



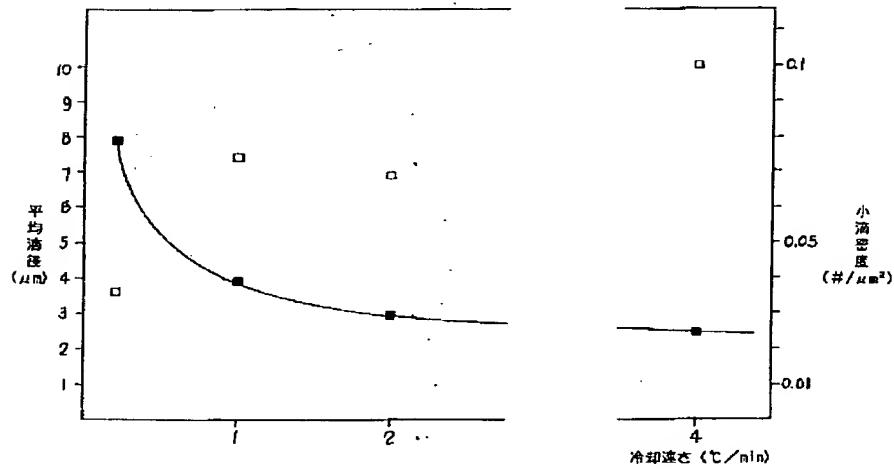
【図13】



【図14】



【図17】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
// C 0 9 K 9/00 Z

(31) 優先権主張番号 8 7 9 3 2 7  
(32) 優先日 1986年 6 月 27 日  
(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)  
(72) 発明者 ウエスト, ジョン エル  
アメリカ合衆国, オハイオ州 44224, ス  
トウ, フィッシュクリーク ロード  
5050  
(72) 発明者 チディチモ, ギュセッペ  
イタリー, レンデ, I-87030, ビリッジ  
オ ヨーロッパ, ビア ベルグラード, 13

(72) 発明者 バズ, ヌノ・エー・ピー  
アメリカ合衆国, ミシガン州 48034, サ  
ウスフィールド, ファームブルック ピラ  
レイン 29710  
(72) 発明者 ウー, バオーギヤング  
アメリカ合衆国, オハイオ州 44240, ケ  
ント, アラートン ストリート 967  
(72) 発明者 ゴーレメ, アッチリオ  
アメリカ合衆国, オハイオ州 44240, ケ  
ント, シルバー オークス ドライブ 350  
(72) 発明者 ズーマー, スロボダン  
アメリカ合衆国, オハイオ州 44240, ケ  
ント, アラートン ストリート 917